ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 DÉCEMBRE 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE BÉHAL, PUIS DE M. AIMÉ COTTON.

RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **Georges Perrier** est élu Vice-Président pour l'année 1939 par l'unanimité des suffrages exprimés.

MM. **Louis Bouvier** et **Robert Bourgeois**, par la majorité absolue, sont réélus membres des Commissions administratives.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau un volume intitulé *Jubilé scientifique de* M. Charles Fabry célébré à la Sorbonne le 3 décembre 1937.

MAGNÉTISME. — *Influence de l'eau sur les valeurs des constantes magnétiques des terres rares*. Note de M. **Blas Cabrera**.

L'intérêt d'une détermination précise des constantes magnétiques des terres rares, dont les valeurs sont prévues par la théorie ondulatoire du magnétisme, est bien connu. La coïncidence des valeurs prévues par la théorie et des résultats expérimentaux a été présentée comme argument de son exactitude incontestable. Personne n'a nié une certaine discor-

dance, mais on a cru généralement qu'elle pouvait être expliquée par les incertitudes qui proviennent des difficultés de purification de ces cations.

La longue série d'expériences que nous avons faites avec des sels de ces cations, pendant une douzaine d'années, en utilisant des corps préparés par Auër, Prandtl et Urbain, n'a pu que nous confirmer dans l'idée que la difficulté de la séparation des cations de cette famille n'est pas le plus grave inconvénient qui peut s'opposer à obtenir les vraies valeurs de χ. De ce point de vue, l'effet produit par les quantités d'eau qui accompagnent d'une manière ou d'une autre les corps étudiés, est beaucoup plus gênant.

Nous avons eu conscience pour la première fois de l'importance de cette cause d'erreur dans l'étude de différents exemplaires de Sm^2O^3, dont quelques-uns avaient été analysés spectrographiquement et qui ont été enfermés dans des petits tubes de verre où l'on a fait auparavant le vide au millimètre de mercure près. Ces échantillons, étudiés entre la température ambiante et 300° C., ont donné des courbes bien parallèles mais assez différentes relativement aux valeurs absolues des χ. La détermination de l'eau contenue dans chaque échantillon par dessèchement à 700° C., en faisant la pesée avant et après cette opération, nous a donné

Oxyde d'Urbain	0g,0765	d'eau par gramme
» de Prandtl I	0,0574	» »
» » II	0,0304	» »

Une fois faites les corrections correspondantes, les trois courbes coïncident presque et la petite différence résiduelle doit être attribuée à une erreur qui ne dépasse pas les 5/100e des quantités précédentes. La courbe moyenne du faisceau étroit obtenu vient se disposer presque dans le prolongement de la courbe qui représente les mesures de E. C. Wiersma et B. H. Schultz [1] pour un échantillon de l'oxyde d'Urbain, si nous admettons qu'il contenait jusqu'à 0g,213 d'eau par gramme d'oxyde. La courbe complète a la forme théorique obtenue par Mlle Franck [2], mais le minimum de χ se produit aux environs de 330°K., ce qui conduit à $\sigma = 35,07$ au lieu de $\sigma = 33$ ou 34 qu'indique la théorie des spectres.

De plus, dans notre longue série d'expériences sur les cations des terres rares à l'état d'oxydes et de sulfates, nous avons toujours obtenu des

---

(1) *Comm. K. Onnes Lab.* n° 222 *c. Physica,* 13, 1933, p. 173.

(2) *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 119.

constantes magnétiques plus petites pour les oxydes que pour les sulfates, même quand les oxydes ont été obtenus par simple calcination des sulfates à 1000° C. dans l'air ordinaire. Particulièrement dans ce cas, puisque les impuretés restent les mêmes, on devrait obtenir la même constante pour le cation. Ce qui n'est pas le cas, nous venons de le dire. Il faut ajouter que les Gd^2O^3 et Dy^2O^3 de Prandtl nous ont été fournis par Hilger, de Londres, avec certification de l'analyse spectrographique; leurs constantes sont aussi petites que pour les autres.

En prenant comme constante magnétique celle de Curie, les valeurs du rapport de C déduite de l'oxyde à celle du sulfate octohydraté sont :

Cation *c*.	Gd^{+++}.		Dy^{+++}.			Ho^{+++}.	Ep^{+++}.
	Prandtl.	Urbain.	Prandtl.	Urbain.	Auër.	Auër.	Auër.
$\frac{C_c \text{ de l'oxyde}}{C_c \text{ du sulfate}}$...	1–0,0307	1–0,0019	1–0,031	1–0,0022	1–0,0060	1–0,0162	1–0,0187

La fraction retranchée de l'unité représente aussi le pourcentage de l'eau que contient l'oxyde, dans l'hypothèse où le sulfate correspondant a exactement la formule théorique $M^2(SO^4)^3, 8H^2O$. J'ai prié mes anciens collaborateurs, MM. Velayos et Menendez à Madrid, de faire les expériences nécessaires pour confirmer l'hypothèse. A cette fin on a chauffé dans une étuve électrique à une température supérieure à 500° C. et pendant 3 heures, une masse de Gd^2O^3 de Prandtl un peu inférieure à $0^g,1$.

On coupe le courant de chauffage et, une fois la substance refroidie, on la transporte à la balance et l'on fait une série de pesées à des intervalles de temps connus. Pour deux expériences indépendantes les graphiques d'augmentations de poids ont été sensiblement linéaires et permettent par extrapolation de déterminer le poids de l'oxyde bien sec. Les masses de Gd^2O^3 correspondant à ces deux expériences ont été $0^g,161058$ et $0^g,106165$ et les masses d'eau respectivement perdues, $4^{mg},907$ et $3^{mg},799$, de sorte que les pourcentages sont 3,05 et 3,58 pour 100. On doit ajouter que 10 heures après le desséchement l'oxyde a récupéré un tiers de l'eau primitive. On reconnaît, par comparaison avec le tableau précédent, l'exactitude de l'interprétation de la valeur trop basse de $C_{Gd^{+++}}$ pour l'oxyde.

Dans le cas du Dy^2O^3 l'expérience a été faite avec $0,08385^g$ de l'oxyde de Prandtl avec la même technique, mais dans ce cas la récupération de l'eau suit une loi nettement exponentielle qui indique qu'on s'approche plus rapidement de l'état d'équilibre, qui était le cas de Gd^2O^3. On obtient,

pour la masse d'eau que contient primitivement l'oxyde, $0^{mg},778$, correspondant à un pourcentage de 0,93 pour 100, quantité certainement plus grande que celle déduite de la comparaison des C_c, donnée dans le tableau précédent. Avec une telle proportion d'eau on obtient pour la constante de Curie

$$C_{Dy^{+++}} = 13,980.$$

On a trouvé l'explication de la valeur plus petite du tableau en remarquant que la valeur de $C_{Dy^{+++}}$, déduite du sulfate octahydraté avec un certain nombre de tubes fermés à la lampe, est toujours inférieure à celle déduite des expériences faites avec des tubes ouverts. La moyenne des premiers est 13,839, tandis que pour les seconds elle est 13,939. Cette différence peut s'interpréter si nous admettons que les tubes fermés contiennent de l'eau et non les tubes ouverts. La raison du desséchage de ceux-ci est l'évaporation de l'eau contenue dans le sel qui est dans un espace vide et se dessèche de façon pratiquement parfaite. Trois analyses indépendantes de l'eau du sel $Dy^2(SO^4)^3, 8H^2O$ d'Auër utilisé ont donné une moyenne de $8,21 \pm 0,03\, H^2O$, dont l'excès sur les 8 molécules théoriques ne s'écarte pas beaucoup de $0,27\, H^2O$, qui interprète la différence entre les tubes que nous avons signalée. La constante de Curie, corrigée par suite de l'excès d'eau trouvé, est 13,918, contre la valeur 13,939 que donnent les tubes ouverts.

Il est intéressant de signaler que les corrections des valeurs de C_c qui se sont introduites pour les cations des terres rares améliorent l'accord avec les valeurs théoriques; mais, pour arriver à la concordance, il faudrait admettre l'existence de masses d'eau excessivement grandes.

M. Ch. Fabry fait hommage à l'Académie d'un volume, publié à l'occasion de son Jubilé scientifique, contenant ses *Œuvres choisies*.

Il saisit cette occasion pour renouveler ses remercîments à ses amis qui ont bien voulu s'associer à la célébration de son Jubilé, à la Caisse nationale de la Recherche scientifique qui a contribué aux frais de la publication, enfin à la Maison Gauthier-Villars qui a su faire de ce volume un chef-d'œuvre typographique.

M. G. Perrier fait hommage à l'Académie du *Compte rendu*, publié par lui-même et par M. P. Tardi, Secrétaire-adjoint, de l'*Assemblée générale* du 21 décembre 1937 du *Comité national français de Géodésie et Géophysique*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages M. **Edmond Rothé** est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie en remplacement de M. *P. Stroobant* décédé.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Claude Gaillard. *Contribution à l'étude des Oiseaux fossiles.*

M. **Hussame Mokademe** et la **Société pour la fondation de l'Institut Nikola Tesla** adressent l'expression de leurs sentiments de condoléances à l'occasion du décès de M. *André Blondel.*

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats :

1° à la place de membre titulaire du *Bureau des Longitudes* vacante par le décès de M. *Ch. Lallemand*

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques).

2° à la Chaire d'*Aérolocomotion mécanique et biologique* déclarée vacante au *Collège de France*

(Renvoi aux Sections de Mécanique et d'Anatomie et Zoologie);

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de Lagrange concernant l'argument d'un polynome trigonométrique.* Note [1] de M. **Börge Jessen**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit $\mathcal{F}(t)=\sum_{1}^{\mathcal{N}} a_n e^{i\lambda_n t}$ un polynome trigonométrique, désignons par $\theta(t)$ une branche continue de l'argument de $\mathcal{F}(t)$. La recherche des pertur-

[1] Séance du 28 novembre 1938.

bations des planètes conduit, d'après Lagrange, à une recherche de cet argument. Si $\mathcal{F}(t)$ contient un terme prépondérant il est bien évident que

$$\theta(t) = ct + O(1), \qquad (1)$$

c étant l'exposant de ce terme. Lagrange a posé ([2]) le problème de rechercher la nature de $\theta(t)$ également dans le cas général. Dans ce cas il peut arriver que $|\mathcal{F}(t)|$ atteigne des valeurs arbitrairement petites ou même que $\mathcal{F}(t)$ ait des zéros; en passant un zéro d'ordre impair il faut naturellement changer le signe du module de $\mathcal{F}(t)$ pour que l'argument puisse rester continu.

Le cas $\mathfrak{N} = 3$ a été complètement résolu par Bohr ([3]); dans ce cas on a toujours

$$\theta(t) = ct + o(t), \qquad (2)$$

mais le terme $o(t)$ n'est pas en général $O(1)$. Le même résultat a été obtenu par M. Weyl ([4]) dans le cas $\mathfrak{N} > 3$ sous la restriction, que les exposants du polynome soient linéairement indépendants. Récemment le problème a été traité par MM. Hartman, van Kampen et Wintner ([5]); leur méthode montre en particulier que, si les exposants et les modules des coefficients sont donnés, la formule (2) est vraie pour presque toutes les valeurs des arguments des coefficients. A propos de cette étude, M. Weyl ([6]) a obtenu dans le cas des exposants linéairement indépendants une expression simple de la constante c, qui, dans le cas $\mathfrak{N} = 3$, se réduit à la valeur déjà donnée par Bohr.

Remarquons aussi que, si $|\mathcal{F}(t)|$ n'atteint pas des valeurs arbitrairement petites, la formule (1) est toujours valable, même s'il n'y a pas de terme prépondérant. Cela résulte d'un théorème de M. Bohr ([7]) sur les fonctions presque périodiques. Un résultat sur la valeur de c dans ce cas a été indiqué récemment par M. Bohr et l'auteur ([8]).

Le but de cette Note est de montrer que *la formule* (2) *est vraie sans*

([2]) *Œuvres*, 5, p. 285.

([3]) *Journal für Mathematik*, 135, 1909, p. 189.

([4]) *L'Enseignement mathématique*, 16, 1914, p. 455.

([5]) *American Journal of Mathematics*, 59, 1937, p. 261.

([6]) *American Journal of Mathematics*, 60, 1938, p. 889.

([7]) *Danske Videnskabernes Selskab, Math.-fys. Meddelelser*, 10, n° 10, 1930.

([8]) Voir la conférence faite par M. Bohr au *IXe Congrès des mathématiciens scandinaves à Helsingfors*, 1938 (sous presse).

restrictions, c'est-à-dire vraie pour tout polynome $\mathcal{F}(t)=\sum_{1}^{\mathcal{N}} a_n e^{i\lambda_n t}$. La démonstration repose sur une étude de la distribution des zéros du polynome exponentiel $f(s)=\sum_{1}^{\mathcal{N}} a_n e^{\lambda_n s}$ de la variable complexe $s=\sigma+it$, qui, sur l'axe imaginaire, se réduit au polynome considéré $\mathcal{F}(t)$.

Soit $f(s)\sim\sum a_n e^{\lambda_n s}$ une fonction presque périodique analytique dans la bande $\alpha<\sigma<\beta$; pour le moment nous ne supposerons pas que $f(s)$ soit un polynome. D'après un théorème de l'auteur ([9]), la valeur moyenne

$$\varphi(\sigma)=\lim_{(\delta-\gamma)\to\infty}\frac{1}{\delta-\gamma}\int_{\gamma}^{\delta}\log|f(\sigma+it)|\,dt$$

existe pour tout σ dans l'intervalle $\alpha<\sigma<\beta$ et $\varphi(\sigma)$ est une fonction convexe continue de σ; elle est donc dérivable sauf dans un ensemble fini ou dénombrable où elle admet une dérivée à gauche et une dérivée à droite. De plus, si l'on désigne par $\mathcal{N}(\sigma_1, \sigma_2; \gamma, \delta)$ le nombre des zéros de $f(s)$ dans le rectangle $(\alpha<)\,\sigma_1<\sigma<\sigma_2\,(<\beta)$, $\gamma<t<\delta$, la limite

$$\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma_2)=\lim_{(\delta-\gamma)\to\infty}\frac{\mathcal{N}(\sigma_1, \sigma_2; \gamma, \delta)}{\delta-\gamma} \tag{3}$$

existe toujours, si $\varphi(\sigma)$ est dérivable aux points σ_1 et σ_2; on a alors

$$\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma_2)=\frac{1}{2\pi}[\varphi'(\sigma_2)-\varphi'(\sigma_1)]. \tag{4}$$

Si $\varphi(\sigma)$ n'est pas dérivable aux points σ_1 et σ_2 il peut arriver que la limite (3) n'existe pas.

La démonstration de la formule (2) repose essentiellement sur la démonstration du fait que, dans le cas d'un polynome $f(s)=\sum_{1}^{\mathcal{N}} a_n e^{\lambda_n s}$, *la limite* (3) *existe toujours*. Elle est représentée par la formule

$$\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma_2)=\frac{1}{2\pi}[\varphi'(\sigma_2-0)-\varphi'(\sigma_1+0)].$$

Pour la constante c on trouve la valeur

$$c=\frac{\varphi'(-0)+\varphi'(+0)}{2}.$$

([9]) *Mathematische Annalen*, **108**, 1933, p. 485.

Dans le cas particulier où $\varphi(\sigma)$ est dérivable au point $\sigma = 0$, cette formule se réduit à $c = \varphi'(0)$. Dans ce cas la démontration est facile. Il résulte sans difficulté des résultats connus sur la distribution des valeurs de fonctions presque périodiques, que ce cas a lieu quand $\mathfrak{N} \geq 3$ et les exposants sont linéairement indépendants. Remarquons enfin qu'il existe des fonctions analytiques presque périodiques $\mathcal{F}(t) \sim \sum a_n e^{i\lambda_n t}$ pour lesquelles la formule (2) n'est pas valable.

Une exposition détaillée sera donnée en collaboration avec M. Tornehave dans un autre Recueil.

CINÉMATIQUE. — *Sur une classe de mécanismes à deux degrés de liberté.* Note de M. **Léon Beschkine**, présentée par M. Jean Chazy.

Considérons l'ensemble cinématique formé par deux couples de courbes roulantes C_1, C_2 et C_3, C_4. Les deux courbes roulantes C_2 et C_3 sont montées sur le même axe, et peuvent faire un angle variable α entre elles. Le mouvement de C_1 étant donné, le mouvement de C_4 en résulte et se modifie quand l'angle α est changé. Nous cherchons la loi la plus générale du mouvement de C_4 quand, le mouvement de C_1 étant donné (rotation à vitesse uniforme par exemple), on change l'angle α et les profils des courbes roulantes. Soient x_1, x_4 les angles polaires de C_1, C_4. La loi la plus générale du mouvement de C_4 peut être mise sous la forme

$$f(x_1, x_4) = \lambda(\alpha).$$

Par ailleurs, on a

$$x_2 = \psi(x_1), \qquad x_3 = \varphi(x_4), \qquad x_2 - x_3 = \alpha.$$

D'où

$$\psi(x_1) - \varphi(x_4) = \alpha \qquad \text{et} \qquad f(x_1, x_4) \equiv \lambda[\psi(x_1) - \varphi(x_4)].$$

D'où

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} : \frac{\partial f}{\partial x_4} = -\frac{\psi'}{\varphi'}.$$

La loi la plus générale à un paramètre que l'on puisse imposer entre x_1 et x_4 est que le rapport des dérivées partielles de ce paramètre par rapport à x_1 et x_4 doit être égal au rapport de deux fonctions, l'une de x_1 et l'autre de x_4.

Application au changement de vitesses progressif et homocinétique. —

Posons

$$f(x_1, x_4) = \frac{x_4}{x_1} = \lambda.$$

On a

$$\frac{\psi'}{\varphi'} = \frac{x_4}{x_1}, \qquad \frac{\partial x_2}{\partial x_1} = \psi'(x_1) = \frac{a}{x_1}, \qquad \frac{\partial x_3}{\partial x_4} = \varphi'(x_4) = \frac{a}{x_4};$$

$$x_2 = \psi(x_1) = a \operatorname{Log} \frac{x_1}{b_1}, \qquad x_3 = \varphi(x_4) = a \operatorname{Log} \frac{x_4}{b_4}.$$

Les courbes roulantes sont alors définies par leurs rayons polaires

$$\rho_1 = d \frac{a}{x_1 + a}, \qquad \rho_2 = d \frac{b_1 e^{\frac{x_2}{a}}}{a + b_1 e^{\frac{x_2}{a}}}$$

(d, distance des centres), avec des formules analogues pour ρ_3 et ρ_4. En prenant une origine convenable, les courbes C_1 et C_4 apparaissent comme des fragments de spirales $\rho . x =$ const.

Pour réaliser effectivement le changement de vitesses progressif, on se sert d'arcs capables d'angles inférieurs à 2π et l'on relie les extrémités de ces arcs par des courbes roulantes de retour (quelconques). Si par exemple C_1 est invariablement lié au moteur, et C_4 lié à la transmission par un mécanisme agissant à des moments ou à des états convenables (embrayage, roue libre, etc.), l'arbre portant C_4 reçoit périodiquement des mouvements uniformes. En utilisant plusieurs mécanismes identiques, on communique à l'arbre portant C_4 une vitesse de rotation constante d'une façon continue. Une combinaison épicycloïdale permet d'assurer l'arrêt et la marche arrière de la transmission.

ÉLECTRICITÉ. — *Champ axial dans le tube-support du collecteur d'un générateur de haute tension, utilisant un aérosol électrisé pour le transport des charges.* Note (¹) de M. **Jean Virgitti**, présentée par M. Aimé Cotton.

Soit un tube-support de rayon r, de longueur l, surmonté d'un collecteur que nous supposerons sphérique et de rayon R. Soit encore $\rho = f(\zeta)$ la densité cubique électrique de l'aérosol contenu dans le tube.

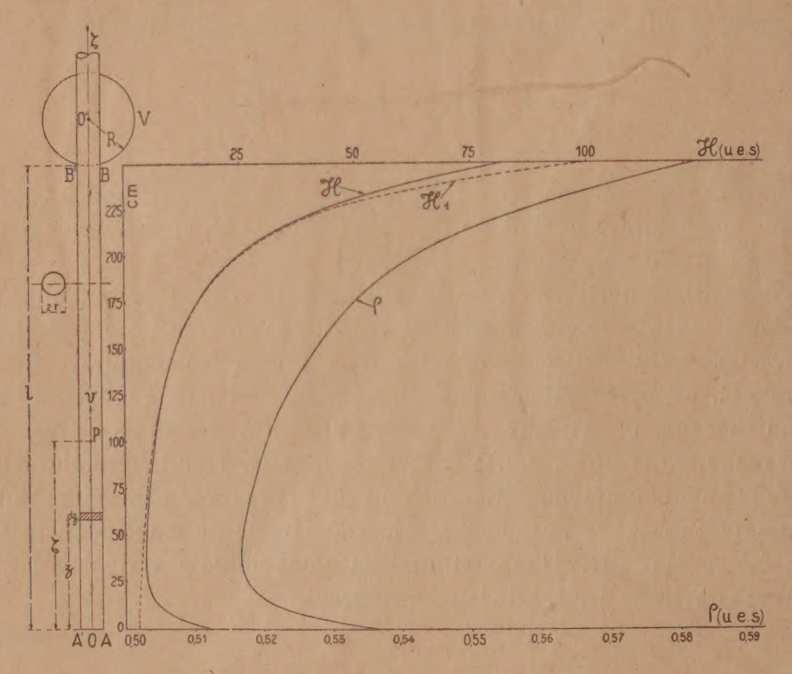
(1) Séance du 21 novembre 1938.

Le champ résultant sur l'axe de ce tube est, en posant

$$\mathcal{F}(\zeta, z) = 1 - \frac{|\zeta - z|}{\sqrt{r^2 + (\zeta - z)^2}}:$$

$$(1) \qquad \mathcal{H} = -\frac{VR}{(R + l - \zeta)^2} + 2\pi \left\{ \int_0^\zeta \rho \mathcal{F}(\zeta, z)\, dz - \int_\zeta^l \rho \mathcal{F}(\zeta, z)\, dz \right\}.$$

En négligeant le poids et l'inertie de la particule et en notant que la



charge d'une particule de rayon a [2] est $\lambda E a^2$, on a

$$(2) \qquad \frac{1}{2} K\pi\mu a^2 (u - v)^2 + \lambda E a^2 \mathcal{H} = 0, \qquad\qquad (3) \qquad \rho = \rho_0 \frac{u}{v}.$$

u, vitesse d'écoulement du fluide; v, vitesse de la particule; μ, masse spécifique du fluide; K, coefficient de forme; ρ_0, densité cubique électrique de l'aérosol dans l'ioniseur.

$\rho = f(\zeta)$ sera la solution de l'équation intégrale suivante tirée des équa-

---

(2) M. Pauthenier, M. Moreau-Hanot et R. Guillien, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 213.

tions (2) et (3) :

$$(4)\quad \left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho}\right)^2 = \frac{2\,\mathrm{VR}\lambda\mathrm{E}}{\mathrm{K}\pi\mu u^2(\mathrm{R}+l-\zeta)^2} - \frac{4\lambda\mathrm{E}}{\mathrm{K}\mu u^2}\left\{\int_0^\zeta \rho\,\mathcal{F}(\zeta,z)\,dz - \int_\zeta^l \rho\,\mathcal{F}(\zeta,z)\,dz\right\}.$$

Cette équation est indépendante du rayon de la particule dans la limite des approximations faites. Des équations (1) et (4) on tire enfin

$$(5)\quad |\mathcal{H}| = \frac{\mathrm{K}\pi\mu u^2}{2\lambda\mathrm{E}}\left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho}\right)^2.$$

Avec les valeurs usuelles $\mathrm{V/R} = 10^2$ U. E. S. (champ limite dans l'air), $\lambda = 2$, $\mu = 1,3.10^{-3}$ C. G. S., $\mathrm{E} = 10$ U. E. S., $\rho_0 = 5.10^{-1}$ U. E. S., $\mathrm{K} = 4.10^{-1}$ et $\mathrm{R} = 50^{\mathrm{cm}}$, $l = 250^{\mathrm{cm}}$, $u = 10^4$ cm : sec. On trouve

ζ (cm).........	0.	25.	50.	75.	100.	125.	150.	175.	200.	225.	250.
ρ_2 U. E. S.....	0,536	0,517	0,517	0,518	0,520	0,523	0,527	0,533	0,542	0,557	0,582
$\mathcal{H}_1$ U. E. S.....	2,77	3,31	4	4,95	6,25	8,20	11,10	16	25	44,5	100
$\mathcal{H}_2$ U. E. S.....	18,90	4.67	4,40	5,2	6,33	8,22	11,12	15,70	24,5	43,5	82

Les courbes de la figure ci-contre représentent respectivement $\mathcal{H}_1$ (champ créé par la sphère), ρ_2 et $\mathcal{H}_2$ (densité et champ résultants sur l'axe du tube) en fonction de ζ.

Le champ résultant est maximum au voisinage de la sphère ($\zeta = l$); pour un appareil donné le maximum maximorum de ce champ est

$$(6)\quad |\mathcal{H}_{\max}| = \left(\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{R}}\right)_a - 2\pi\left(l + r - \sqrt{l^2+r^2}\right)\rho_0,$$

$(\mathrm{V/R})_a$ champ limite dans l'atmosphère où est placée la sphère.

Le champ maximum est donc toujours inférieur au champ limite dans le milieu où est placée la sphère collectrice (dans l'air dans le cas présent). Cela explique ce que l'on a observé sur divers générateurs en service, savoir que les décharges de la sphère n'ont jamais lieu à l'intérieur du tube. On utilisera toutes les possibilités de l'appareil en plaçant la sphère dans une atmosphère où le champ limite est plus grand que dans le fluide sustentateur de l'aérosol; le potentiel de la sphère passera de V (dans l'air) à θV. La valeur de θ, pour laquelle le champ maximum dans le tube ne dépassera pas le champ limite dans le fluide contenu dans le tube est

$$(7)\quad \theta = 1 + 2\pi\left(l + r - \sqrt{l^2+r^2}\right)\rho_0 \times \left(\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{R}}\right)_t^{-1},$$

$(\mathrm{V/R})_t$ champ limite dans le fluide contenu dans le tube.

Par exemple, dans le cas étudié où le fluide employé est de l'air $(V/R)_{l} = 10^2$ U. E. S., on trouve $\theta = 1,155$. Le potentiel de la sphère subirait donc une augmentation de 16 pour 100 environ.

Le potentiel que pourrait atteindre la sphère serait ensuite limité uniquement par les décharges qui se produiraient à l'intérieur de l'appareil.

Pour réduire ces décharges afin d'élever le potentiel de la sphère jusqu'au potentiel limite dans l'atmosphère qui l'entoure, deux solutions sont possibles : soit augmenter le champ limite dans le tube en remplaçant l'air par un fluide convenable; soit diminuer le champ maximum dans le tube en prenant un collecteur de forme appropriée ([3]).

La seconde de ces deux solutions est préférable à la première, parce qu'elle est plus facile à réaliser tout en présentant des possibilités au moins équivalentes.

Dans ce dernier cas, il sera intéressant de donner la forme d'une surface équipotentielle à l'enceinte dans laquelle se trouvera placé le collecteur.

MAGNÉTISME. — *Sur une détermination possible de la topographie des champs magnétiques faibles et hétérogènes*. Note ([1]) de MM. **Wilfried Heller** et **Jacques Rabinovitch**, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour obtenir la topographie d'un champ magnétique hétérogène, il est commode de disposer d'un instrument de mesures aussi petit que possible, tel que, dans le volume où il est mesuré, le champ soit pratiquement uniforme. Cette condition est difficilement réalisable surtout quand il s'agit de champs très faibles. Dans ce qui suit, nous indiquerons le principe d'une méthode qui pourra être utilisable dans ce cas.

Cotton et Mouton, dans leur étude sur les propriétés magnéto-optiques des sels d'oxyde de fer ([2]), mentionnaient une suspension colloïdale qui donnait, dans un champ de 200 gauss et sous une épaisseur de $10^{mm},6$, une biréfringence linéaire de 31 minutes. Cette suspension était obtenue par pulvérisation cathodique de fer dans l'eau. On a depuis perfectionné les modes de préparation et de conservation de pareilles liqueurs et l'on peut

---

([3]) Jean Virgitti, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 129.

([1]) Séance du 28 novembre 1938.

([2]) A. Cotton et H. Mouton, *Ann. Chim. et Phys.*, 11, 1907, p. 145.

envisager désormais une application pratique des effets remarquablement grands qu'elles donnent.

Nous nous sommes servis d'une solution colloïdale que l'on trouve dans le commerce sous le nom d'électroferrol. Très stable (l'échantillon, en notre possession depuis plus de 10 ans, n'a présenté aucune trace de sédimentation), l'électroferrol donne un effet pratiquement invariable et 18 fois plus grand que la solution colloïdale étudiée par Cotton et Mouton. Sous une épaisseur de $4^{mm},75$ un champ de 200 gauss (champ rémanent au centre d'un électroaimant) provoque une biréfringence β de $4^{\circ}12'$ (pour $\lambda = 650^{m\mu}$); en plaçant la cuve en dehors de l'entrefer, on observe à 2^{cm} du centre un effet de $1^{\circ}57'$ et à 7^{cm} un effet de $37'$. La variation de la biréfringence magnétique en fonction du champ (*fig.* 1) est représentée par une courbe dont la portion entre 0 et 200 gauss peut être, en première approxi-

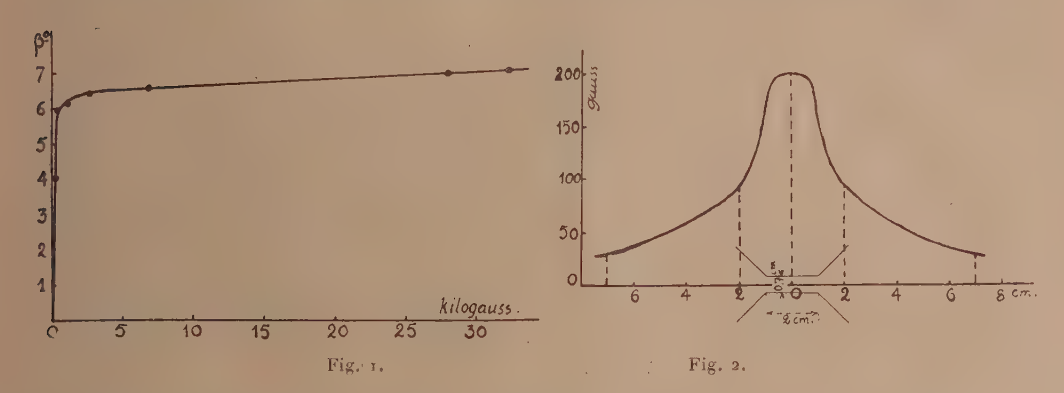


Fig. 1.

Fig. 2.

mation, considérée comme rectiligne (3); pour 200 gauss, l'effet atteint 58 pour 100 de l'effet de saturation.

La figure 2 donne un exemple d'étude topographique d'un champ magnétique. Elle représente la variation de l'intensité du champ rémanent d'un électroaimant dans un plan de symétrie normal au flux. Étant donné que l'on peut mesurer des biréfringences de l'ordre de 2 minutes, il paraît possible d'explorer avec l'électroferrol un champ hétérogène jusqu'à une valeur limite de 3 à 5 gauss. Avec une cuve exploratrice plus mince

(3) Dans les mesures de précision, il est indispensable d'avoir une courbe d'étalonnage plus exacte; on pourra la dresser en mesurant les effets dans les champs faibles créés entre deux bobines sans fer coaxiales, champs dont les intensités sont facilement calculables à partir des intensités de courant.

(1mm d'épaisseur) et un faisceau lumineux très étroit (1^{mm^2}), la valeur limite serait de 15 à 25 gauss.

Quoique les solutions colloïdales obtenues par pulvérisation cathodique d'une substance ferromagnétique ([4]) paraissent particulièrement appropriées, elles ne sont pas les seules utilisables. Des expériences antérieures de l'un de nous ont montré que des sols à particules fortement paramagnétiques, comme les systèmes α-FeOOH et α-Fe^2O^3, peuvent aussi donner des effets remarquablement grands dans des champs faibles. Voici les méthodes employées qui ont conduit à des systèmes stables à effets pratiquement constants (après élimination, par sédimentation, d'un certain nombre de grosses particules) :

1° Pulvérisation automatique d'un minerai pendant deux jours dans un mortier d'agate sous un courant d'eau saturée de CO^2; effet du sol résiduel pour $\lambda = 620^{m\mu}$, une épaisseur de $4^{mm},75$ et un champ de 200 gauss : *gœthite* 3°36′; *oligiste* 4°15′.

2° Transformation d'un précipité ordinaire d'oxyde de fer en poudre de α-Fe^2O^3 à 400-600° (comme dans les analyses gravimétriques de fer) et peptisation de la poudre dans une solution aqueuse diluée d'albumine (par agitation prolongée du système mixte) : effet du sol résiduel dans les conditions précitées 2°24′.

Tous ces systèmes présentent des courbes de biréfringence dont le palier de saturation s'amorce pour des champs relativement faibles (5000 gauss et moins). Ils ne sont donc applicables qu'à l'étude des champs variant entre 5 et 1000 gauss. Pour des champs compris entre 1000 et 30000 gauss, on pourra avoir recours aux solutions colloïdales de gœthite préparées par hydrolyse de certaines solutions ferriques vraies ([5]). Après 3 ou 4 ans, ces solutions donnent des effets pratiquement invariables, qui sont de l'ordre de 1° pour 1000 gauss et 15° pour 30000 gauss (avec une cuve de 1mm d'épaisseur). Naturellement, ces dernières solutions ne peuvent être utilisées pour des champs de l'ordre de 200 gauss.

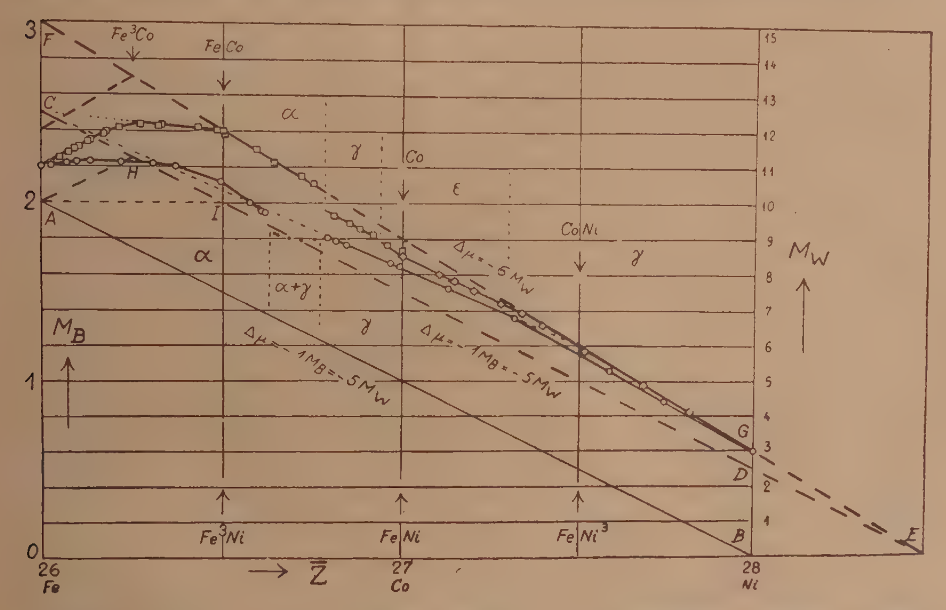
([4]) Voir pour la technique de préparation The Svedberg, *Herstellung Kolloider Lösungen*.

([5]) Elles seront prochainement décrites dans uu autre Recueil.

MAGNÉTISME. — *Sur l'activation et la composition du moment élémentaire dans les alliages ferromagnétiques.* Note [1] de M. **Robert Forrer**, transmise par M. Pierre Weiss.

Dans les ferromagnétiques le moment atomique est attribué en général au spin des électrons solitaires du sous-étage *d* incomplet. Son unité de mesure naturelle est le magnéton de Bohr.

Or ni les moments expérimentaux des éléments, ni leurs différences ne sont des multiples entiers de cette unité. On attribue leurs excès sur le



nombre entier à une activation variable. La discussion suivante nous conduit à une conception différente.

Dans le graphique de la figure sont portés en magnétons de Weiss ($1 M_W = 1/5 M_B$) les moments atomiques des alliages Fe — Co, Ni — Co et Fe — Ni en fonction du titre électronique exprimé par le nombre atomique Z. Une droite unique avec la pente $\Delta\mu = -6 M_W$ provenant de deux séries d'alliages indépendantes des Fe — Co et des Co — Ni constitue *la limite supérieure des moments*.

(1) Séance du 28 novembre 1938.

Cette droite extrapolée vers l'axe des abscisses donne comme origine virtuelle des moments (point E) un alliage avec $Z = 28,5$.

En admettant une activation constante de $A_d^s = 1/2$ et en attribuant à chaque électron solitaire un moment de $1\,M_B$, dû au spin des électrons, on obtient une ligne HD avec la pente $\Delta\mu = -1\,M_B (= -5\,M_W)$ qui passe extrapolée par le même point E et forme *une limite inférieure* des moments.

Nous supposons donc que les moments atomiques sont tous composés de deux parties :

1° le moment de base, attribué au spin des électrons et mesuré par $1\,M_B$ par électron solitaire, comprend le moment normal et le moment d'activation.

2° le moment supplémentaire, entre les deux limites indiquées plus haut, est variable. Il peut atteindre au maximum la valeur de $1\,M_W$ pour un moment de spin de $1\,M_B$. Le magnéton de Weiss s'impose donc comme unité de mesure du moment supplémentaire et pour celui-ci seulement.

La pente des ferrocobalts au voisinage du fer de signe contraire de celui de la pente générale suggère que le fer lui-même n'est pas activé et qu'à partir du fer l'activation augmente linéairement vers les alliages Fe^3Co et Fe^3Ni.

Il se pose la question de la nature du moment supplémentaire et de la signification du magnéton de Weiss : en extrapolant le moment supplémentaire vers un élément de moment maximum (état d^5) il donne la valeur de $5\,M_W = 1\,M_B$. Cette propriété peut s'exprimer par l'hypothèse que *le sous-étage tout entier a reçu un quantum de moment cinétique*. Le moment supplémentaire serait donc de *nature orbitale* et chaque électron ne recevrait ainsi qu'un cinquième de M_B.

On trouve alors pour un seul électron solitaire le moment limite $1\,M_B + 1\,M_W$ à condition d'admettre la répartition égale, par cinquièmes, d'un quantum de moment cinétique entre les cases occupées par des électrons solitaires ou des doublets. Avec un couplage spin-orbite, le moment orbital se compense dans les doublets comme leur spin.

Les valeurs expérimentales intermédiaires s'obtiendraient par un mélange de moment sans et avec moment orbital. On vérifie que ces moments intermédiaires résultent effectivement de mélanges dans des rapports très simples en relation avec le réseau. La valeur du moment du fer ($\mu = 11\,M_W$) est ainsi la moyenne entre $2\,M_B (= 10\,M_W)$ et $2\,M_{B+W} (= 12\,M_W)$. Les alliages Fe-Ni ne donnent que des moments intermédiaires. Les moments expérimentaux des alliages Fe^3Ni, $FeNi$ et $FeNi^3$ sont 10,55,

8,23 et 5,78 M_W. Des mélanges de moments sans et avec orbite dans les rapports 3:1, 1:1 et 1:3 pour ces alliages qui ont les nombres 2, 1,5 et 1 d'électrons solitaires, donnent 10,5, 8,25 et 5,75 M_W.

D'autre part on peut déterminer par extrapolation *le moment du fer activé* hypothétique (avec 2,5 électrons solitaires). La ligne des Fe-Co entre 50 et 75 pour 100 avec la pente $\Delta\mu = -6 M_W$ donne pour le fer le moment de $15 M_W = 2,5 M_{B+W}$. C'est le moment attribué au spin + orbite. La ligne des Fe-Co entre 25 et 50 pour 100 Co avec la pente $\Delta\mu = -1 M_W$ donne effectivement pour le fer le moment de $12,5 M_W = 2,5 M_B$, moment de spin seul.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre du rubidium dans l'ultraviolet extrême* (2000 Å-1050 Å). Note de MM. **Raymond Ricard** et **François Valancogne**, présentée par M. Charles Fabry.

Dans la région de Schumann, les données relatives au spectre du rubidium se réduisent à celles qui résultent des observations de Shaver (1), limitées à l'intervalle 2300-1750 Å. Entre 1950 et 1750 Å, cet expérimentateur n'indique d'ailleurs qu'une vingtaine de raies faibles. On est parvenu à une description plus complète et beaucoup plus étendue en ayant recours à la décharge sans électrodes, le tube renfermant la vapeur de rubidium étant associé à un spectrographe à réseau dans le vide permettant d'explorer, au moyen de plaques sensibilisées au salicylate de sodium, la région comprise entre 2500 et 750 Å.

Le métal était préparé, à l'intérieur même du tube à décharge, par décomposition d'une petite quantité d'azide de rubidium N^3Rb. Sur les spectrogrammes, les longueurs d'onde des raies ont été déterminées à partir de repères choisis parmi les diverses raies d'impuretés faciles à identifier (raies du carbone et de l'azote, premières raies de la série de Lyman de l'hydrogène). L'approximation des mesures est voisine de 0,05 Å. Quelques raies intenses et vraisemblablement complexes n'ont pu être résolues en raison de la dispersion relativement faible (17 Å par millimètre). L'accroissement progressif du potentiel de décharge, obtenu en agissant sur le réglage de l'éclateur, s'accompagne de modifications qui, suivant un procédé connu, permettent de répartir les raies observées dans plusieurs

(1) W. W. Shaver, *Trans. Roy. Soc. Canada*, III, 3e série, 18, 1924, p. 23.

groupes sensiblement homogènes, qui correspondent très probablement aux spectres Rb II, Rb III et Rb IV. Les raies d'impuretés se distinguent généralement par une évolution anormale, ce qui permet parfois, notamment pour les nombreuses raies C I, de les distinguer de certaines raies du rubidium qui apparaissent dans leur voisinage immédiat.

Entre 2000 et 1050 Å, une centaine de raies peuvent être attribuées avec sécurité aux divers spectres d'étincelle du rubidium. Leurs longueurs d'onde et leurs intensités relatives sont rassemblées dans le Tableau suivant qui indique également, pour chacune des raies, le groupe dont elle fait partie d'après son évolution à tension croissante.

Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.
6....	1995,19 II	2....	1813,20 II	8....	1491,38 IV
8....	1984,76 III	4....	1810,76 III	10....	1473,54 II
10....	1983,18 II	10*d*...	1809,7 III	4....	1467,00 III
2....	1978,21 III	10....	1806,58 II	9....	1464,94 II
6....	1975,44 II	10....	1803,90 II	3....	1460,22 IV
2....	1973,07 IV	9....	1790,37 II	10....	1457,64 II
10....	1971,37 II	5....	1782,66 II	4....	1445,87 III
10....	1967,90 II	2....	1778,07 III?	5....	1419,73 II
10....	1964,70 II	6....	1770,31 II	10....	1407,40 II
3....	1963,6 II	8....	1765,94 II	5....	1405,51 III
9....	1956,7 II	3....	1756,85 III	9....	1396,71 II
10....	1954,25 II?	9....	1742,80 II	9....	1393,85 III
5....	1949,0 III?	2....	1739,02 III	7....	1391,66 III
4....	1945,27 III?	4....	1732,18 III	10....	1383,54 II
4....	1939,2 III?	5....	1716,85 III	10....	1377,66 II
10....	1938,35 II	5....	1699,62 III	6....	1363,68 II
4....	1929,19 III	10....	1678,05 III	6....	1360,65 II
2....	1918,75 III	2....	1647,40 III	2....	1347,28 III
10....	1917,34 II	5....	1639,75 III	7....	1345,07 II
3....	1912,42 III	5....	1630,43 II	3....	1276,25 III
7....	1901,61 II	9....	1613,30 III	8....	1236,18 II
6....	1898,36 II	4....	1593,43 III	8....	1224,81 II
10....	1888,50 II	4....	1575,25 II?	4....	1206,30 II
4....	1876,57 III	7....	1546,50 II	3....	1191,63 III
8....	1865,31 II	9....	1540,25 II	3....	1186,87 IV
4....	1857,50 III	8....	1532,75 II	4....	1123,63 II
1....	1853,01 III?	8....	1528,01 II	4....	1102,27 III
10....	1843,65 III	8....	1524,88 II	3....	1099,77 II
8....	1836,05 III	9....	1510,48 II	4....	1087,82 III
6....	1826,33 II	3....	1499,37 III	8....	1046,56 II
2....	1814,82 III?	9....	1493,57 II		

OPTIQUE. — *Sur l'émission en bout des tubes luminescents. Formules générales.* Note de M. **Louis Dunoyer**, présentée par M. Charles Fabry.

Les phénomènes de photoluminescence n'émettent généralement qu'un flux lumineux secondaire très inférieur au flux lumineux primaire ou excitateur. Il est donc important d'étudier avec soin les conditions les plus favorables pour les observer. Dans ce but, je me suis proposé de comparer entre eux les flux secondaires émis en bout, suivant que l'éclairage est produit par une source de brillance uniforme, d'étendue illimitée, placée devant l'extrémité du tube opposée à celle par laquelle on observe, ou par une source de même brillance disposée en un manchon cylindrique autour du tube. Dans le premier cas, il est évidemment nécessaire de séparer le flux lumineux secondaire, dû au phénomène de photoluminescence, du flux lumineux primaire reçu directement à travers le tube. Si les deux radiations appartiennent à des régions spectrales différentes, on pourra les séparer par des écrans sélectifs ou un appareil dispersif. Si les deux radiations appartiennent à la même région spectrale, on ne peut les séparer que par un intervalle de temps. Cette séparation dans le temps prend un intérêt tout particulier dans un projet dû à M. Laporte, qui m'autorise à en dire ici l'essentiel, relatif à la « détermination de la vitesse de propagation de la radiation de résonance ». Dans ces expériences, dont il m'a communiqué le principe en avril dernier, en me posant une question qui a été l'origine de ce travail, M. Laporte « cherche à utiliser des éclairs extrêmement brefs illuminant, en bout, un tube à vapeur de mercure, l'intervalle de temps séparant l'arrivée du signal direct du signal retardé de résonance étant mesuré à l'oscillographe ».

Nous supposerons donc que l'observation est faite en recevant la totalité du flux secondaire émis en bout. Soit $\mathcal{I}$ l'intensité des centres d'émission supposée la même dans toute l'étendue d'une même section droite. Soient n le nombre des centres émissifs par unité de volume, k le coefficient d'absorption du milieu, r le rayon du tube, M et m sa longueur et l'abscisse d'une section droite par rapport à l'extrémité d'observation, exprimées en demi-calibres. Le flux total émis par la tranche d'abscisse m, d'épaisseur dm, à travers la fenêtre d'observation, a pour expression

$$(1)\qquad d\Phi = 2\pi^2 n \mathcal{I} r^3\, dm \int_0^{\operatorname{arc\,cot} m} e^{\frac{-krm}{\cos\alpha}} \sin\alpha\, d\alpha$$

ou encore

$$d\Phi = 2\pi^2 n \mathcal{J} r^3 \, dm \, \Lambda(m), \tag{2}$$

en posant

$$\Lambda(m) = \lambda_0 \left[\frac{e^{-\lambda_0}}{\lambda_0} - \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda} d\lambda - \left(\frac{e^{-\lambda_1}}{\lambda_1} - \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda} d\lambda \right) \right], \tag{3}$$

avec

$$\lambda_0 = krm, \tag{4}$$

$$\lambda_1 = kr\sqrt{1 + m^2}. \tag{5}$$

Nous avons calculé des tables de la fonction $\Lambda(m)$ en prenant m comme argument. Elles jouent, comme on va le voir, un rôle important dans les problèmes que nous nous sommes posés et dans d'autres connexes.

Tubes à décharge. — Supposons que dans le fluide luminescent, les centres d'émission aient partout la même intensité moyenne. C'est le cas, par exemple, de la colonne positive, non stratifiée, d'un tube contenant un gaz illuminé par la décharge. Le flux total émis en bout a pour expression

$$\Phi = 2\pi^2 n \mathcal{J} r^3 \int_0^{M} \Lambda(m) \, dm. \tag{6}$$

Tubes photoluminescents éclairés en bout. — Soit $\mathcal{B}$ la brillance de la source, et σ un coefficient d'efficacité qui est numériquement égal à la section droite d'un centre de réémission si ce centre réémet, avec ou sans changement de longueur d'onde, tout le flux qu'il reçoit de la source. On a

$$\mathcal{J} = \frac{\mathcal{B}\sigma}{2} \Lambda(M - m), \tag{7}$$

et, par suite, le flux total émis en bout a pour expression

$$\varphi = \pi^2 n \mathcal{B} \sigma r^3 \int^{M} \Lambda(m) \Lambda(M - m) \, dm. \tag{8}$$

Tubes photoluminescents éclairés cylindriquement. — La source, de brillance $\mathcal{B}$, constitue un manchon de même longueur que le tube. On a pour l'intensité d'un centre de réémission

$$\mathcal{J} = \frac{\mathcal{B}\sigma}{2} [H(m) + H(M - m)], \tag{9}$$

en posant

$$(10)\qquad H(m)=\int_{\operatorname{arc\,cot} m}^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{kr}{\sin\alpha}}\sin\alpha\,d\alpha,$$

et, par suite, le flux total a pour expression

$$(11)\qquad \varphi=\pi^2 n\mathcal{B}\sigma r^3\int_0^{M}[H(m)+H(M-m)]\,A(m)\,dm.$$

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur le paramagnétisme des sels cuivriques des acides de la série grasse à chaîne linéaire.* Note de M. **Jean Amiel**.

Bhatnagar, Balwant Singh et Abdul Ghani ([1]) ont, en 1932, mesuré par deux méthodes différentes les susceptibilités magnétiques de l'acétate, du propionate, du butyrate, du valérianate et du caproate cuivriques. Ayant trouvé de 9 à 10 magnétons de Weiss, ils ont remarqué le bon accord de cette valeur avec celle qui était admise pour l'ion Cu^{++} et se sont félicités d'apporter une nouvelle preuve à l'appui de la formule proposée par Sidgwick ([2]) pour ces sels. Or le nombre donné pour l'acétate est environ le double de celui qu'avaient publié Lifschitz et Rosenbohm ([3]) et de celui que j'avais mesuré. J'ai constaté que la même remarque vaut pour les quatre autres sels et j'ai repris cette étude.

Préparations. — Tous les sels ont été obtenus en faisant agir les acides correspondants sur l'hydroxyde cuivrique préparé par la méthode de Peligot ([4]), c'est-à-dire en précipitant par la potasse une solution aqueuse de sulfate cuivrique additionnée d'un grand excès d'ammoniaque. Le formiate provient du séchage de son tétrahydrate, soit à l'étuve, soit de préférence dans le vide sec à 20° C. Pour avoir l'éthanoate anhydre, j'ai traité le nitrate cuivrique trihydraté par l'anhydride acétique ([5]). Enfin le propanoate monohydraté perd son eau vers 90° C. Les sels anhydres sont recristallisés dans l'alcool absolu (du butyrate à l'undécanoate) ou dans le tétrachlorure de carbone chaud (à partir du dodécanoate).

([1]) *Indian Journal of Physics*, 7, 1932, p. 323.
([2]) *The Electronic Theory of Valency*, p. 254.
([3]) *Zeitschrift für Electrochemie*, 21, 1915, p. 499.
([4]) *Comptes rendus*, 53, 1861, p. 209.
([5]) Späth, *Monatshefte für Chemie*, 33, 1912, p. 238.

Mesures. — Les mesures ont été faites, avec une balance de Curie-Cheneveau, sur les sels solides à 20° C. J'ai choisi le sulfate cuivrique pentahydraté comme étalon et j'ai adopté pour sa susceptibilité spécifique à 20° C. la valeur $5,90.10^{-6}$. La précision est de 1 à 2 pour 100 environ. Les résultats expérimentaux sont contenus dans le tableau suivant :

Acide utilisé.	Formule des sels cuivriques.	Valeur à 20° C. $\chi \times 10^6$.	$\chi_M \times 10^6$.	$\chi_{Cu} \times 10^6$.	p_W.
Acide formique....	$(HCO^2)^2Cu$...........	7,01	1080	1140	8,12
	$(HCO^2)^2Cu, 4H^2O$.....	5,04	1135	1245	8,48
Éthanoïque.......	$(C^2H^3O^2)^2Cu$.........	4,42	800	885	7,15
	$(C^2H^3O^2)^2Cu, H^2O$....	3,99	795	890	7,17
Propanoïque......	$(C^3H^5O^2)^2Cu$.........	3,58	750	860	7,05
	$(C^3H^5O^2)^2Cu, H^2O$....	3,25	740	860	7,05
Butanoïque.......	$(C^4H^7O^2)^2Cu$.........	2,93	695	830	6,93
Pentanoïque......	$(C^5H^9O^2)^2Cu$.........	2,60	695	855	7,03
Hexanoïque.......	$(C^6H^{11}O^2)^2Cu$.........	2,23	655	835	6,95
Heptanoïque......	$(C^7H^{13}O^2)^2Cu$.........	2,00	645	850	7,01
Octanoïque.......	$(C^8H^{15}O^2)^2Cu$.........	1,71	600	830	6,93
Nonanoïque.......	$(C^9H^{17}O^2)^2Cu$.........	1,58	595	850	7,01
Décanoïque.......	$(C^{10}H^{19}O^2)^2Cu$........	1,39	565	845	6,99
Undécanoïque.....	$(C^{11}H^{21}O^2)^2Cu$........	1,37	595	895	7,19
Dodécanoïque.....	$(C^{12}H^{23}O^2)^2Cu$........	1,20	550	875	7,11
Tétradécanoïque...	$(C^{14}H^{27}O^2)^2Cu$........	0,95	490	865	7,07
Hexadécanoïque...	$(C^{16}H^{31}O^2)^2Cu$........	0,83	475	895	7,19
Octodécanoïque...	$(C^{18}H^{35}O^2)^2Cu$........	0,675	425	895	7,19

χ désigne la susceptibilité magnétique spécifique en unités c. g. s. m. χ_M est le produit de χ par la masse moléculaire. χ_{Cu} est la valeur obtenue en effectuant sur χ_M les corrections relatives au diamagnétisme du cuivre (-18.10^{-6}) et des radicaux acides organiques [d'après les mesures de Pascal ([6])]. Enfin $p_W = \sqrt{3RT\chi_{Cu}}/1125$ est le nombre de magnétons de Weiss en supposant, comme l'ont fait Bhatnagar et ses collaborateurs, que ces sels satisfont à la loi de Curie.

On remarque que les formiates se différencient nettement des autres sels. Mais, à partir de l'éthanoate, le cuivre est dissimulé au point de vue magnétique puisque χ_{Cu} est compris entre 830 et 895, alors que sa valeur pour l'ion Cu^{++} est de 1700 environ. Le nombre d'atomes de carbone ne semble pas influer de façon systématique. La molécule d'eau qui peut s'unir à l'éthanoate ou au propanoate est sans action sur la valeur de χ_{Cu}.

([6]) *Ann. de Chim. et Phys.*, VIII, **19**, 1910, p. 5; **25**, 1912, p. 289.

L'influence de la température sera étudiée pour atteindre le moment magnétique de l'atome de cuivre d'une façon certaine : si la loi de Curie se trouve vérifiée, ce moment est très voisin de 7 magnétons de Weiss au lieu de 9,9 à 10 pour l'ion Cu^{++}.

CATALYSE. — *Sur l'activité catalytique du sesquioxyde de fer cubique dans la synthèse d'hydrocarbures par hydrogénation de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique.* Note (1) de M. GEORGES LE CLERC, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons signalé (2) que la solution solide limite de ferrite de potassium dans Fe^2O^3 cubique est un bon catalyseur de l'hydrogénation de CO à la pression ordinaire, et nous avons décrit en détail les circonstances de sa formation. Dans les conditions habituelles de nos premiers essais, son rendement, ou poids d'hydrocarbures liquides ou solides vers 15° recueillis quand on consomme 1^{m^3} (soit 476^g, sur lesquels le carbone représente 179^g) du mélange $CO + 2H^2$, était de 45^g. Depuis nous avons réussi à porter ce rendement à 80^g, en faisant adsorber le CO^3K^2 par l'hydroxyde de fer précipité, au lieu de nous contenter d'un simple malaxage.

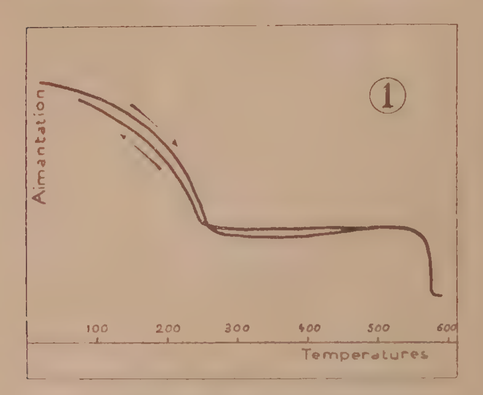
Pressentant que le rôle de CO^3K^2 se borne à stabiliser le sesquioxyde cubique, nous avons préparé des catalyseurs où il est remplacé par un autre stabilisant : carbonate de Na, Li, Rb, ou Cs, ou nitrate de glucinium. Nous avons constaté que tous ces nouveaux catalyseurs ont, eux aussi, un rendement de 80^g, et donnent par examen au thermomagnétomètre Chaudron des courbes identiques (*fig.* 1). En plus du point de Curie de la magnétite (575°) s'en trouve un autre, caractéristique de la solution solide limite de ferrite alcalin ou alcalino-terreux dans Fe^2O^3 cubique, et situé toujours à 250°, indépendamment d'ailleurs de la température à laquelle le catalyseur a été formé. Il semble donc bien que le corps actif soit le sesquioxyde de fer cubique, constituant commun de tous ces catalyseurs. Pour nous en assurer, nous avons hydrolysé un catalyseur alcalinisé par CO^3K^2 ayant déjà fonctionné plusieurs jours, donc riche en solution solide, et donnant un rendement de 80^g. Michel a montré que, dans ces conditions (3), le ferrite est détruit, tandis que le sesquioxyde subsiste sans

(1) Séance du 28 novembre 1938.

(2) H. LEFEBVRE et G. LE CLERC, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1378.

(3) *Thèse*, Paris, 1937, p. 50.

modification de structure, ainsi que le prouve l'analyse thermomagnétique : celle-ci, faite sur un échantillon prélevé après hydrolyse, décèle encore au chauffage (*fig.* 2) le point de Curie de ce sesquioxyde (250°), et celui de la magnétite (575°); mais le simple fait d'élever la température au delà de 500° suffit à transformer Fe^2O^3 cubique en Fe^2O^3 rhomboédrique, ferromagnétique faible, de sorte qu'au refroidissement apparaît



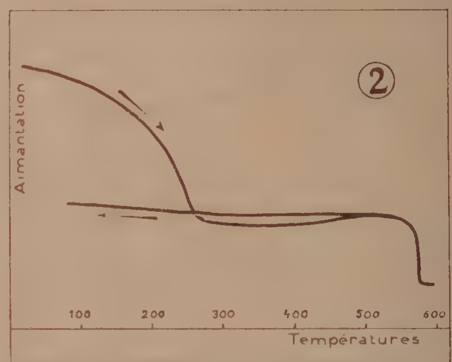


Fig. 1. — Catalyseur ayant fonctionné plusieurs jours. Fig. 2. — Le même après hydrolyse.
Courbes thermomagnétiques d'un même catalyseur au fer additionné de CO^3K^2.

seulement le point de Curie de Fe^3O^4. A la catalyse, le produit hydrolysé donne encore pendant plusieurs jours, à 250°, un rendement élevé et des paraffines solides. Mais si on le porte passagèrement à 500°, le sesquioxyde cubique est détruit tandis que la magnétite qu'il contenait reste inaltérée; alors il ne donne plus, dans les conditions habituelles de catalyse, que des hydrocarbures légers, et son rendement s'est considérablement abaissé.

Ainsi se trouve établi le mécanisme de l'activation des catalyseurs au fer par une addition alcaline : celle-ci agit en stabilisant Fe^2O^3 cubique, catalyseur beaucoup plus actif que Fe^3O^4.

Enfin il est remarquable que la température optimum de fonctionnement des catalyseurs au fer alcalinisés, dans la période de leur vie où ils donnent un rendement de 80^g, coïncide toujours avec celle d'un de leurs points de Curie (250°), et que le rendement devienne bien moindre dès qu'on s'en écarte sensiblement : il ne dépasse pas quelques grammes à 220° ou à 280°. Ce rapport étroit entre activité catalytique et point de Curie s'éclaire à la lumière des théories modernes qui veulent d'une part que l'activité électronique soit particulièrement grande au point de Curie, d'autre part que les électrons libres jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de

l'adsorption et de l'activation. Ceci expliquerait qu'un oxyde possède, à son point de Curie, une activité catalytique comparable à celle de métaux comme Co ou Ni, catalyseurs préconisés par Fischer pour la même réaction.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action sur les métaux de certains acides organiques en solution dans des liquides non aqueux.* Note (1) de MM. **René Dubrisay** et **Jean-Jacques Goupil**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'attaque des métaux par les acides organiques, et spécialement par les acides gras, présente un grand intérêt technique. Il apparaît néanmoins que le mécanisme, certainement compliqué, n'est pas encore parfaitement élucidé. Nous exposerons seulement aujourd'hui quelques résultats obtenus par nous dans le cas du cuivre (2).

Des essais préliminaires nous ont permis d'établir les faits suivants :

1° Dans le vide, ou dans une atmosphère de gaz inerte comme l'azote, il ne se produit qu'une attaque superficielle qui s'arrête rapidement.

2° En présence d'air, l'attaque est nulle si le liquide organique est bien sec et si la lame y plonge tout entière (3). En présence d'eau, au contraire, il y a rapidement altération avec production de sel cuivrique (4).

Nous avons cherché à préciser l'allure du phénomène en étudiant l'attaque du cuivre électrolytique à l'air dans des solutions à 5 pour 100 d'acide acétique, soit dans le xylène purifié par distillation sur le cuivre, soit dans l'eau. On a pendant deux mois laissé des lames de cuivre au contact de ces liqueurs dans les conditions suivantes (voir figure ci-après).

I. Lame de cuivre plongeant entièrement dans une solution acétique de xylène sec : aucune attaque apparente.

---

(1) Séance du 28 novembre 1938.

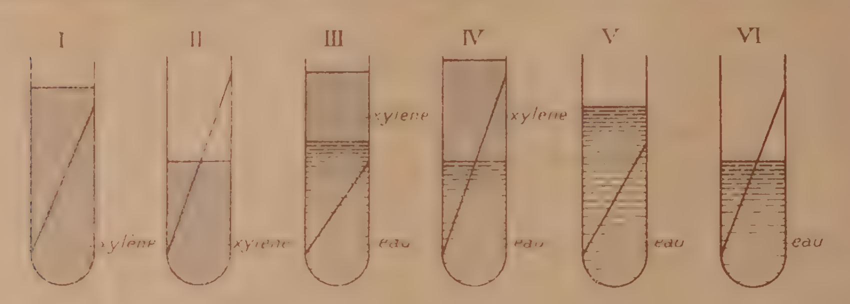
(2) Notons que, schématiquement tout au moins, l'allure des phénomènes est la même avec la plupart des métaux usuels, mais que l'altération semble moindre dans le cas du nickel et pratiquement nulle avec l'aluminium.

(3) Dans les expériences faites en l'absence d'eau, le liquide organique était seulement desséché sur le chlorure de calcium ou le sulfate de magnésium, et l'expérience se poursuivait en atmosphère desséchée.

(4) La marche des phénomènes est la même dans l'air et dans l'oxygène débarrassé de gaz carbonique. Il faut noter toutefois que dans le cas des solutions faiblement acétiques, le gaz carbonique intervient pour provoquer la formation d'un acétate basique (verdet).

II. Même dispositif que ci-dessus, mais la lame métallique déborde au-dessus du liquide : dépôt vert sur la lame, surtout dans la partie émergente.

III. On a mis dans le tube 10$^{cm^3}$ d'eau et 10$^{cm^3}$ de solution d'acide acétique dans le xylène, la lame de cuivre plongeant seulement dans la phase



aqueuse : pas d'attaque apparente, légère coloration bleue de la couche aqueuse.

IV. Même dispositif que pour III, mais la lame plonge simultanément dans les deux couches liquides : la lame reste brillante dans la phase aqueuse qui est fortement colorée en bleu; dans la couche xylénique, la lame est recouverte d'un enduit vert.

V. On a mis dans un tube 10$^{cm^3}$ d'une solution aqueuse à 5 pour 100 d'acide acétique, la lame de cuivre y plonge entièrement : cette lame reste brillante, l'eau est légèrement colorée en bleu.

VI. On a mis dans le tube une solution aqueuse à 5 pour 100 d'acide acétique, la lame de cuivre débordant au-dessus de la couche aqueuse : l'eau est très nettement colorée en bleu, la partie de la lame qui y plonge reste brillante tandis que la partie qui déborde est recouverte d'un enduit vert.

Pour préciser quantitativement ces résultats, nous avons déterminé le poids de cuivre attaqué d'une part sur le résidu d'évaporation de la couche aqueuse, et d'autre part, sur la liqueur provenant de la dissolution dans l'eau de l'acétate cuivrique déposé sur le cuivre dans le xylène ou dans l'air. Voici les résultats consignés :

Cuivre.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Dans la phase aqueuse	0	0	0,005	0,030	0,008	0,031
De l'enduit	0	0,045	0	0,011	0	0,006
Attaqué total	0	0,045	0,005	0,041	0,008	0,037

Ces données quantitatives confirment donc les observations qualitatives,

et il apparaît que les attaques, nulles ou très faibles dans les expériences I, III et V, sont notables, et semblent du même ordre de grandeur, dans les expériences II, IV et VI, c'est-à-dire dans le cas où la *lame métallique est coupée par la surface de séparation de deux phases distinctes*. On est tenté de rattacher ce fait à des actions électrochimiques, et spécialement à la formation de piles d'Evans. Mais il convient de remarquer que le mode d'attaque est le même si l'on opère avec d'autres acides forméniques, et en particulier avec des acides de poids moléculaires élevés (palmitiques, stéariques etc.) qui sont ainsi que leurs sels de cuivre insolubles dans l'eau, et aussi si l'on remplace le xylène par de l'huile de paraffine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la diméthylamine sur le méthyl-1 dibromo-1-2-cyclohexane*. Note de M[lle] **Judith Gutman**, présentée par M. Auguste Béhal.

Willstaetter (¹) a constaté que, dans l'action de la diméthylamine sur l'*o*-dibromocyclohexane, il y a formation de cyclohexényl-2.3-N-diméthylamine, ce qui montre que les deux atomes d'halogène du dérivé dibromé, quoique entièrement symétriques, ne se comportent pas de la même façon, l'un seulement se laissant substituer par l'amine.

Il nous a paru intéressant de fixer un méthyle sur l'un des carbones bromés de manière à différencier les deux atomes de brome et de voir dans quelle mesure le caractère secondaire et tertiaire des carbones bromés interviendrait pour l'orientation de la réaction bilatérale rapportée ci-dessus. Nous avons étudié l'action de la diméthylamine en excès (solution benzénique) sur le méthyl-1 dibromo-1-2 cyclohexane soit à la température ordinaire pendant deux semaines, soit à l'autoclave à 120-130° pendant 5 à 8 heures. Il ne se forme dans ces diverses conditions qu'une seule amine éthylénique (²), le méthyl-1 diméthylamino-2 cyclohexène-1-6 (I)

(¹) R. Willstaetter et D. Hatt, *Ber. d. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1464.

(²) Nous avons tenu à vérifier l'absence de méthyl-1 cyclohexanone qui aurait pu résulter de la désamination de l'amine vinylique (II). Nous nous sommes assurée par ailleurs que l'aminoalcool (Eb_{17} 93°, ClH F 191°) obtenu en faisant agir la diméthylamine sur la chlorhydrine *trans* dérivée du méthyl-1 cyclohexadiène-1 par fixation de ClOH peut, par chauffage avec SO^4H^2 (B. et K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1372), fournir l'amine (II) et celle-ci par désamination conduire à la méthyl-1 cyclohexanone.

(Eb_{20} 85°, picrate F. 162-163°, chlorhydrate F. 134-135°), ce qui prouve que c'est le brome secondaire qui a été substitué par le groupe diméthylaminé tandis que le brome tertiaire est intervenu pour la formation de la double liaison aux dépens du CH^2 voisin.

```
     CH²   CH²                     CH²   CH²                      CH²   CH
CH²<           >C—CH³   (II)  CH²<           >CBrCH³   (I)   CH²<           >CCH³
                         ←                               →
     CH²   CN(CH³)²                CH²   CHBr                     CH²   CHN(CH³)²
```

La constitution de cette amine a été établie en l'identifiant avec un produit synthétique de constitution sûre obtenu à partir du méthyl-1 cyclohexène-1-2 (voir ci-dessous *a*). Nous avons en outre étudié l'hydrogénation de cette amine et obtenu un mélange des *o*-hexahydrotoluidines *cis* et *trans* (voir ci-dessous *b*).

a. Obtention du méthyl-1 diméthylamino-2 cyclohexène-1-6 à partir du méthyl-1 cyclohexène-1-2. — L'oxydation sélénieuse du méthyl-1 cyclohexène fournit le méthyl-1 cyclohexène-1-6 one-2 [3] dont l'oxime soumise à la réduction électrolytique en milieu sulfurique fournit un mélange de méthyl-1 amino-2 cyclohexène et de *cis* méthyl-1 amino-2 cyclohexane. Après méthylation du mélange on obtient les deux dérivés diméthylaminés correspondants que l'on peut séparer et que l'on caractérise par leurs picrates qui fondent respectivement à 162-163° (non saturé) et à 218° (saturé *cis*).

b. Hydrogénation du méthyl-1 diméthylamino-2 cyclohexène-1-6. — On hydrogène sous pression en présence de NiCr; on obtient ainsi un mélange des deux amines saturées possibles, la *cis* (Picrate F. 218°) et la *trans* (Picrate F. 156°). L'amine saturée *trans* a été identifiée avec une amine obtenue synthétiquement en méthylant le produit de la réduction alcaline de l'oxime de la méthyl-1 cyclohexanone (Skita). Quant à l'amine saturée *cis* elle a été identifiée avec le produit de méthylation de l'amine fournie par la réduction électrolytique de la même oxime, mais en milieu acide.

Conclusion. — L'action de la diméthylamine sur le méthyl-1 dibromo-1-2 cyclohexane fournit un seul produit aminé, le méthyl-1 diméthylamino-2 cyclohexène-1-2.

---

(3) URION, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 363.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organomagnésiens sur l'α-bromocyclohexylformaldéhyde.* Note de Mlle **Bianca Tchoubar** et M. **Otto Sackur**, présentée par M. Auguste Béhal.

M. Tiffeneau, en commun avec l'un de nous (¹), a montré que dans l'action des organomagnésiens sur les α-chlorocyclohexanones, il se forme bien, comme l'avaient signalé Bouveault et Chéreau, des alcoylcyclohexanones, mais que celles-ci ne proviennent pas du remplacement direct de l'halogène par l'alcoyle de l'organomagnésien ; ce dernier réagit, en effet, tout d'abord sur le CO, et il y a formation d'un halogénomagnésiate de chlorhydrine ; puis, par chauffage, ce magnésiate perd X^2Mg pour donner la cétone alcoylée par suite d'une migration de l'alcoyle, qui, secondairement, vient prendre la place de l'halogène. Bien que Bartlett (²) ait montré qu'il en est de même avec les α-bromo cyclohexanones, il était intéressant de vérifier le fait avec un aldéhyde α bromé tel que l'α-bromocyclohexylformaldéhyde.

Il convenait toutefois de se placer dans des conditions telles que, dans le système —CH(OMgX)—R, la migration du radical R soit possible, c'est-à-dire que l'aptitude migratrice de ce radical l'emporte sur celle de l'hydrogène voisin. Or, cette propriété n'appartient qu'aux radicaux aromatiques. Il s'ensuit que c'est seulement avec les organomagnésiens BrMgAr que l'on pouvait espérer obtenir les aldéhydes >C(Ar)—CHO, alors qu'avec les organomagnésiens aliphatiques BrMgR, la réaction devait conduire aux cétones >CH—CO—R. L'expérience, qui a consisté à faire agir d'une part $BrMgC^6H^5$ (*a*) et, de l'autre, $IMgCH^3$ ou $BrMgC^2H^5$ (*b*) sur l'α-bromocyclohexylformaldéhyde, a confirmé pleinement nos prévisions, comme le montre la formule ci-dessous :

$$>C(C^6H^5)-CHO \xleftarrow[R=C^6H^5]{(a)} >CBr-CH(OMgX)R \xrightarrow[R=CH^3]{(b)} >CH-CO-CH^3.$$

Nous pensons qu'il y a lieu d'abandonner l'hypothèse de Kirrmann (³) qui, pour

(¹) M. Tiffeneau et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 941.

(²) Bartlett et Rosenwald, *Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1990.

(³) A. Kirmann, *Ann. de Chimie*, 10ᵉ série, 11, 1929, p. 298. Nous avons constaté que dans l'action de $IMgCH^3$ sur $C^6H^{10}Br-COCl$ qui libère le cétène $C^6H^{10}=CO$ (Mc Kenzie et Boyle, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 1131), il ne se forme pas la cétone $C^6H^{11}-CO-CH^3$ mais un produit entraînable à la vapeur d'eau et donnant avec la semicarbazide une substance (F. 203°) qui pourrait être le triazide d'un dimère du cétène (N °/₀ trouvé 15,9, calculé 16,2).

expliquer la formation de la cétone C^5H^{11}-CH^2-CO-CH^3 dans l'action de $IMgCH^3$ sur le bromo-2-heptanal fait intervenir l'ionisation des aldéhydes α bromés en cétène ionisé. Il convient cependant de faire observer que nous n'avons pas pu isoler la bromhydrine; mais sa formation intermédiaire est démontrée par la nature des deux réactions si différentes obtenues avec les organomagnésiens aromatiques et aliphatiques.

1° *Action de* $BrMgC^6H^5$ *sur l'α-bromocyclohexylformaldéhyde.* — Cet aldéhyde ($Éb_{18}$ 87-92°) déjà obtenu par Danilova [4] a été préparé avec de meilleurs rendements (50 pour 100) en suivant la technique de Kirrmann [3], c'est-à-dire en faisant agir PCl^3Br^2 non sur l'aldéhyde, mais sur son acétal. On fait tomber goutte à goutte $BrMgC^6H^5$ (1^{mol}) dans la solution éthérée de l'aldéhyde refroidie à 0°. On laisse en contact quelques heures à froid, puis on décompose par l'eau acidulée. On n'obtient pas de bromhydrine, mais on isole le phénylcyclohexylformaldéhyde $(C^6H^5)C^6H^{10}CHO$ (semicarbazone F. 219) déjà décrit [5].

2° *Action de* $IMgCH^3$ *et de* BrC^2H^5 *sur l'α-bromocyclohexylformaldéhyde.* — On opère comme ci-dessus et, après décomposition par l'eau acidulée, on constate l'absence de bromhydrine et la présence, dans le premier cas, de la cétone C^6H^{11}-CO-CH^3 (semicarbazone F. 175°) et, dans le second, de la cyclohexyléthylcétone C^6H^{11}-CO-C^2H^5 (semicarbazone F. 149-150°), toutes deux déjà connues et facilement identifiables.

Conclusions. — Dans l'action d'un organomagnésien XMgR sur l'α-bromocyclohexylformaldéhyde c'est le groupe aldéhydique qui réagit d'abord avec formation d'halohydrine instable, qui ne peut être isolée et qui se transforme soit en cétone C^6H^{11}—CO—R dans le cas des organomagnésiens aliphatiques, par simple migration de l'hydrogène, soit en aldéhyde C^6H^{10}(Ar)CHO dans le cas des organomagnésiens aromatiques, avec remplacement indirect du brome par le radical Ar qui émigre sur l'atome de carbone privé de son halogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et absorption des colorants diaminés dérivés de l'acridine.* Note de Mmes **Pauline Ramart** et **Marthe Grumez** et M. **Modeste Martynoff**, présentée par Marcel Delépine.

Aucune recherche n'a, semble-t-il, été entreprise afin d'établir, d'après leurs spectres, la structure des dérivés aminés de l'acridine (sels et bases). On admet généralement qu'ils ont la même structure que l'acridine;

(4) V. Danilova, *Chem. Centr.*, I, 1937, p. 4088.

(5) Tiffeneau, Weill, Gutman et Tchoubar, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 277.

et, dans tous les traités de chimie, on les représente (en prenant comme exemple l'orangé d'acridine) parfois par (I), le plus souvent par la structure orthoquinonique (II), mais la forme paraquinonique (III) n'est pas envisagée [Kehrmann (*Lieb. Ann.*, 414, p. 131-188) a envisagé comme possible l'existence, dans certains cas, d'une forme paraquinonique, mais sans apporter d'arguments d'ordre expérimental].

N
$(CH^3)^2=N—$ $—N=(CH^3)^2$ + HX
CH
(I).

N
$(CH^3)^2=N—$ $—N=(CH^3)^2$ + HX
CH
(II).

NH
$(CH^3)^2=N—$ $=N=(CH^3)^2$
X
CH
(III).

L'étude de l'absorption (U-V et visible) de ces colorants et de leurs bases nous a conduit à penser qu'en solution ces corps peuvent prendre non seulement la forme (II) mais aussi la structure (III), ces formes étant transformables l'une en l'autre réversiblement. Les faits observés peuvent être ainsi résumés :

I. Dans l'eau et dans l'alcool, en milieu neutre, les sels des dérivés diaminés 3-6 ont des spectres semblables, ce qui indique qu'ils ont une même forme, que nous désignerons par A [voir *fig* 1, les courbes du jaune (1) et de l'orangé (2) d'acridine, de la benzoflavine (3) et de la tétraméthylflavéosine (4)].

II. L'absorption des bases change de façon parfois très importante suivant le solvant, la dilution, le pH. En solution alcoolique N/20000, chacune des bases possède un spectre voisin de celui de son sel, et se trouve par suite avoir la même forme A. En solution plus concentrée (N/2000)

l'absorption révèle l'existence, à côté de la forme A, d'une autre forme B ayant un spectre très différent (forme et position des bandes). En solution alcoolique alcaline (NaOH N/10), ou dans le dioxane anhydre, c'est la forme B qui est surtout présente. La figure 3 contient les courbes : de

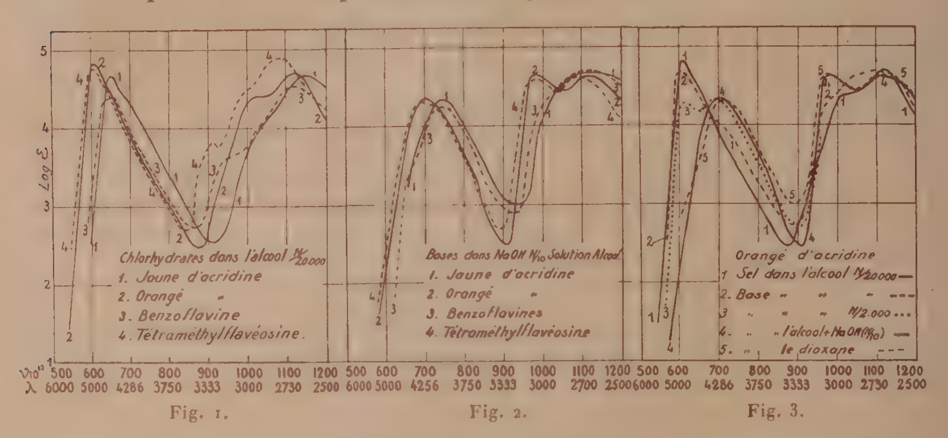


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

l'orangé d'acridine (1), de sa base dans l'alcool à N/20000 (2), et à N/2000 (3), dans de la soude alcoolique (NaOH N/10) (4) et dans le dioxane (5). Sur la figure 2 se trouvent les courbes des bases : du jaune (1) et de l'orangé d'acridine (2), de la benzoflavine (3) et de la tétraméthylflavéosine (4), dans une solution alcoolique de NaOH N/10.

L'ensemble de ces résultats entraîne les conclusions suivantes :

La formule (I) étant à écarter (un tel corps serait incolore ou à peine coloré dans le visible), il reste à fixer laquelle des formules (II) ou (III) doit être attribuée à chacune des formes A et B.

L'étude spectrale des sels et des bases ne suffit pas à déterminer leur structure, car aucune raison ne permet d'écarter pour ces corps l'une ou l'autre des formules (II) ou (III), quel que soit le nombre des substituants sur les N en 3 et en 6.

Par contre, les bases anhydres entièrement substituées à l'N (base de l'orangé d'acridine par exemple) ne peuvent prendre, en milieu anhydre, que la forme (II). Or la base de l'orangé d'acridine, dans le dioxane anhydre, possède le spectre de la forme B. On est ainsi conduit à attribuer la structure (II) à la forme B, et la formule (III) à la forme A.

En résumé, *l'analyse spectrale des combinaisons* 3-6 *diaminées acridiniques montre que ces substances peuvent prendre, en solution, deux formes transformables l'une en l'autre réversiblement. En utilisant les formules ordinaires*

de la chimie organique, ces deux formes peuvent être représentées par les formules ortho (II) *et para* (III) *quinoniques.*

Contrairement à ce qui est généralement admis, les sels en solutions neutres, aqueuse ou alcoolique, et les bases en milieu alcoolique dilué se trouvent surtout sous la forme paraquinonique (III). *En milieu alcalin ou dans le dioxane, les bases ont surtout la forme orthoquinonique* (II).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse du para-méthoxy α.β-dichloro éthylbenzène; passage au β et à l'α-chloro para-méthoxy styrolènes.* Note de MM. **Raymond Quelet** et **Jean Allard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous (¹) a fait connaître une méthode générale de chloroalcoylation du noyau des éthers-oxydes phénoliques consistant à condenser, en milieu chlorhydrique, les aldéhydes aliphatiques avec les alcoxybenzènes.

Poursuivant la généralisation de cette réaction, nous avons étudié, dans les mêmes conditions, la condensation de l'anisol avec l'aldéhyde monochloracétique.

Des nombreux essais effectués il découle que la réaction envisagée est réalisable et les meilleurs résultats ont été obtenus en partant, non de l'aldéhyde monochloracétique lui-même, mais de son acétal. En saturant par le gaz chlorhydrique un mélange d'anisol, de monochloracétal et d'acide chlorhydrique maintenu vers 70°, on obtient le para-méthoxy α.β-dichloro éthylbenzène avec un rendement variant de 30 à 35 pour 100 du rendement théorique.

Le processus de la réaction semble être le suivant. Sous l'action de l'acide chlorhydrique, il y a d'abord formation d'oxyde d'éthyle α.β-dichloré

$$CH^2ClCH(OC^2H^5)^2 + ClH \rightarrow C^2H^5OH + CH^2Cl{-}CHCl{-}O{-}C^2H^5.$$

Ce dernier se condense ensuite avec l'anisol en donnant le paraméthoxy α.β-dichloroéthylbenzène suivant un mécanisme analogue à celui de la condensation des éthers chlorométhyliques avec les carbures benzé-

(¹) R. Quelet, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 956.

niques (²):

$$CH^3O—C^6H^5 + CH^2Cl—CHCl—O—C^2H^5$$
$$\rightarrow C^2H^5OH + CH^3O—C^6H^4—CHCl—CH^2Cl.$$

En distillant, sous pression réduite, le produit de la réaction, on observe un départ d'acide chlorhydrique et l'on obtient une fraction qui renferme du para-méthoxy β-chlorostyrolène (I) et un peu de dichlorure non transformé. Il reste un résidu important duquel on peut extraire du diméthoxy-4.4' stilbène ou « photoanéthol » (³), composé bien connu, fondant à 212°.

Ce dernier prend naissance par action de la chaleur sur l'α.α-*bis* (paraméthoxyphényl) β-chloro éthane qui résulte lui-même de la condensation d'une molécule de chloracétal avec deux molécules d'anisol et qui subit, au cours de la distillation, une perte d'acide chlorhydrique et une transposition :

$$\begin{matrix} CH^3O—C^6H^4 \\ CH^3O—C^6H^4 \end{matrix} \Big\rangle CH—CH^2Cl \rightarrow ClH + CH^3O—C^6H^4—CH{=}CH—C^6H^4—OCH^3.$$

Soumis à l'action de la pyridine, le dichlorure brut fournit le paraméthoxy β-chlorostyrolène (I); traité par l'éthylate de sodium ou par la potasse alcoolique, il donne le para-méthoxy α-chlorostyrolène (II)

$$\text{(I).}\ CH^3O—C^6H^4—CH{=}CHCl \xleftarrow{\text{Pyridine}} CH^3O—C^6H^4—CHCl—CH^2Cl \xrightarrow{C^2H^5ONa} CH^3O—C^6H^4—CCl{=}CH^2\ \text{(II).}$$

Passage au para-méthoxy β-chlorostyrolène. — On sature par le gaz chlorhydrique un mélange bien agité de 108ᵍ d'anisol, 153ᵍ de chloracétal et de 150$^{cm^3}$ d'acide chlorhydrique dilué. La température est maintenue entre 60 et 70° pendant la réaction dont la durée est de 2 heures.

Le produit est repris par l'eau, lavé, séché rapidement sur du sulfate de sodium et débarrassé des produits de tête par distillation rapide sous pression réduite et chauffage au bain-marie; il est ensuite chauffé pendant 8 heures à 115° avec un excès de pyridine.

Après séparation et purification des produits de la réaction, on obtient 20ᵍ de para-

(²) SOMMELET, *Comptes rendus*, **157**, 1913, p. 1443.
(³) DE VARDA, *Gazz. Chim. Ital.*, **21**, (I), 1891, p. 183.

méthoxy β-chlorostyrolène, paillettes (alcool) à odeur anisée, fondant à 32°, qui avait déjà été obtenu par Borsche et Heinbürger ([4]). C'est un composé très stable qui résiste, par chauffage sous la pression normale, aux réactifs d'hydrolyse et d'acétylation.

On isole en outre du diméthoxy-4.4′ stilbène, dont la formation s'interprète comme précédemment.

Passage au para-méthoxy α-chlorostyrolène (II). — Le dichlorure brut, traité par l'éthylate de sodium, fournit comme produit principal le para-méthoxy α-chlorostyrolène qui, fraîchement distillé, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fondant à 35°.

A l'encontre de l'isomère β-chloré, ce composé s'hydrolyse facilement en donnant la para-métoxyacétophénone; d'autre part, il est très instable à l'air. Abandonné à lui-même, il se colore rapidement et dégage abondamment de l'acide chlorhydrique; au bout de quelques jours, il est transformé en une masse rouge, de laquelle on peut extraire par l'eau une petite quantité d'un colorant rouge, doué en solution alcoolique ou acétique d'une intense fluorescence verte.

Comme produit secondaire on obtient, dans l'action de l'éthylate de sodium, l'α.α-bis (para-méthoxyphényl) éthylène

$$\begin{matrix} CH^3O - C^6H^4 \\ CH^3O - C^6H^4 \end{matrix} \Big> C = CH^2,$$

lamelles (benzène) F. 143° ([5]). Il prend naissance par déchlorhydratation sans transposition de l'α.α-bis (para-méthoxyphényl) β-chloroéthane existant dans le produit traité.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Le dosage du quartz par analyse thermique différentielle.* Note ([1]) de M. **Félix Trombe**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'identification des différentes espèces de silice résulte, entre autres, de leurs études dilatométriques.

Le Chatelier a montré ([2]) les anomalies de dilatations du quartz, de la tridymite et de la cristobalite, puis a caractérisé la silice vitreuse par son très faible coefficient de dilatation, sensiblement constant, entre la température ordinaire et 1000° C. Plus récemment Bræsco ([3]) a étudié la dilatation de la silice pure précipitée, rendue

([4]) *D. Chem. G.*, 48, 1915, p. 456.
([5]) Gattermann, *D. Chem. G.*, 22, 1889, p. 1132.

([1]) Séance du 21 novembre 1938.
([2]) *Comptes rendus*, 108, 1889, p. 1046; 111, 1890, p. 123; 130, 1900, p. 1703.
([3]) *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 343; *Ann. de Phys.*, 14, 20, 1919, p. 5.

cohérente par addition de silicate de sodium. L'anomalie de dilatation du quartz à 573° C. (transformation de quartz α en quartz β) est accompagnée, ainsi que l'ont montré White et E.-S. Larsen ([1]), d'une absorption de chaleur.

Le but de cette étude est l'identification et le dosage du quartz dans un mélange pulvérulent, par analyse thermique précise de la transformation α — β.

La mise en évidence du phénomène thermique est faite par analyse différentielle ou bi-différentielle. Les thermocouples en opposition sont du

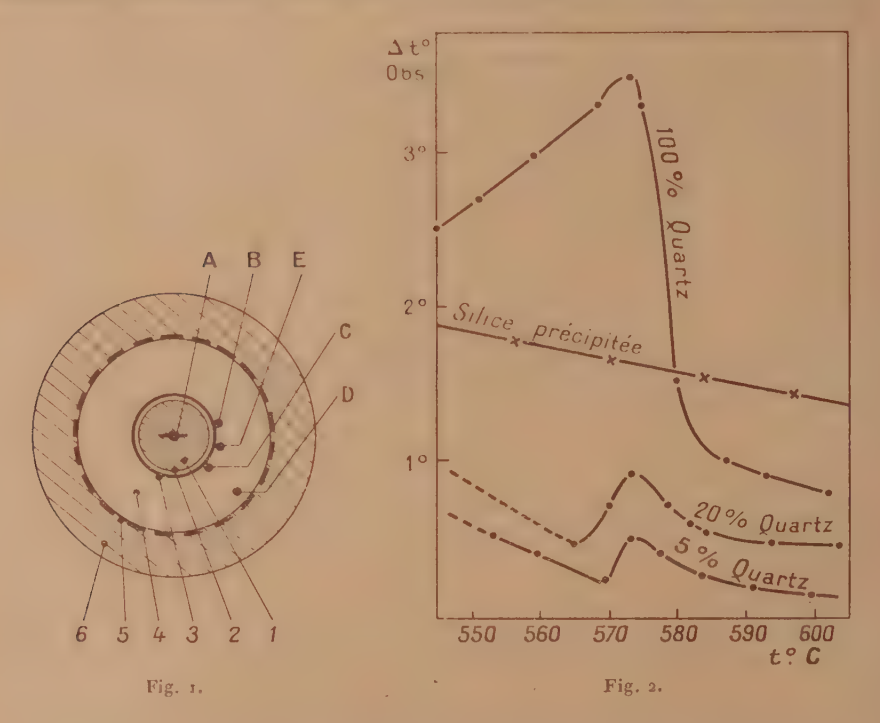


Fig. 1. Fig. 2.

type chromel-alumel. Le circuit de mesure des forces électromotrices possède une résistance supérieure à 300 ohms; on évite ainsi une chute de potentiel notable dans les fils des thermocouples.

La sensibilité du montage est de 1/50e de degré; sa fidélité est de 1/30e de degré pour les mesures effectuées aux environs de 600° C. Le mélange à étudier (1) (*fig.* 1) (entre autres le mélange quartz-silice vitreuse) est

---

([1]) *Am. J. of Science*, 27, 1909, p. 435; *Z. Anorg. Chem.*, 68, 1910, p. 355.

réduit en poudre fine. Il est placé dans un creuset tubulaire en platine (2) contenu dans un tube rodé en quartz (3). Dans la partie centrale du mélange est enfoncé profondément un thermocouple A en chromel-alumel, monté en opposition de forces électromotrices sur un thermocouple identique B, situé à l'extérieur du tube de quartz dans une masse de carbone (4) ([5]).

Le thermocouple B situé assez loin de la paroi de platine, est soustrait à tout effet thermique provenant de la transformation $\alpha - \beta$ du quartz.

Si le gradient de température entre A et B est trop grand, par exemple dans le cas de chauffages rapides, la sensibilité maximum de l'appareil peut être néanmoins maintenue. Un deuxième groupe différentiel C — D, dont la force électromotrice (due au gradient de température dans le carbone) est fonction de la vitesse de chauffe, est mis alors en opposition sur le groupe différentiel A — B. La température de l'ensemble est mesurée en E au voisinage du thermocouple B. La masse de carbone (4) chauffée par un enroulement de nickel-chrome (5) est faiblement calorifugée en (6).

Le thermocouple A, qui plonge dans le mélange à étudier, est serré au voisinage de la soudure chaude par une gaine en platine. Les échanges thermiques entre la substance et le platine sont très rapides en raison : 1° de la grande surface d'échange réalisée; 2° de la faible capacité calorifique du platine et de sa grande conductibilité.

La courbe (*fig.* 2) donne les résultats obtenus pour une vitesse de chauffe de 8° par minute. La présence de 5 pour 100 de quartz dans la silice vitreuse produit encore une variation notable de la température différentielle. Si la silice vitreuse contient 3 pour 100 de quartz, l'effet thermique est parfaitement net et reproductible pour une vitesse de chauffe de 2° C. par minute; il paraît moins constant pour des vitesses de chauffe de 12°, 8°, et les vitesses inférieures à 1° par minute. La silice précipitée et la silice entièrement à l'état vitreux ne donnent lieu à aucun effet thermique à 573° C.

En résumé la méthode décrite permet de caractériser rapidement et de doser, par comparaison, le quartz dans un mélange pulvérulent et notamment dans les mélanges quartz-silice vitreuse résultant de traitements thermiques appropriés du quartz pur.

([5]) A 600° C. le carbone possède une bonne conductibilité calorifique; sa variation de chaleur spécifique est continue entre 500 et 600° C.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE. — *Sur la coexistence du tungstène et de l'or dans la zone minéralisée de Salsigne-Villanière (Aude).* Note de M. **Henri Vincienne**, présentée par M. François Grandjean.

Les gîtes aurifères de Salsigne-Villanière, qui ont fait l'objet de travaux récents de M. Legraye (¹), appartiennent à un système de filons Nord-Sud, qui recoupent le versant méridional de la Montagne-Noire (ou Cabardès), à 14^{km} environ au nord de Carcassonne. Ils sont encaissés dans des schistes, des grès et des calcaires cambriens, qui bordent, vers le Nord, un massif de gneiss et de micaschistes avec pointements intrusifs de granulite. Les principaux de ces filons sont, de l'Ouest à l'Est, le filon de Peyrebrune et le filon Fontaine de Santé, dans la concession de Salsigne, le filon Ramèle, pour une grande partie dans la concession de Villanière. Les fractures filoniennes Nord-Sud sont plus ou moins rejetées par un réseau de failles à peu près Est-Ouest, elles-mêmes localement minéralisées. Le remplissage des filons consiste en or natif, trop finement divisé pour être visible à l'œil nu, mispickel, pyrrhotine, pyrite, chalcopyrite, guanajuatite (sulfo-séléniure de bismuth) et autres composés de bismuth; la gangue est essentiellement quartzeuse, avec sidérose et calcite accessoires. En outre, la minéralisation aurifère passe localement, avec une richesse exceptionnelle, dans les épontes au mur du filon Fontaine de Santé.

L'exploitation du filon Ramèle a mis récemment à jour plusieurs kilogrammes d'un minéral noir, dont un échantillon, intimement associé au quartz, a été donné aux Collections de l'École des Mines par M. J. Desrousseaux. Macroscopiquement ce minéral se présente en masse criblée de très fines cavités et composée de cristallisations si ténues qu'il est impossible d'en distinguer les formes et autres caractères cristallographiques. J'ai pu cependant le déterminer comme wolfram (tungstate de fer et de manganèse), après observation de sa dureté et de sa poussière, essais au chalumeau et surtout examen en section polie au microscope par réflexion. L'examen microscopique m'a permis de constater notamment son très léger polychroïsme, son faible pouvoir réflecteur, comparable à celui de la blende, sa couleur de diffusion rouge brun, son anisotropie très franche (avec colorations blanc jaunâtre et gris violacé foncé),

(¹) *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 61, 1937-1938, B 83-87 et 117-146.

ainsi que la présence des figures d'arrachement qu'on rencontre habituellement sur les sections polies de wolfram. De minces veinules postérieures de mispickel et quelques petits cristaux de pyrite étaient inclus dans la masse du wolfram.

C'est la première fois que l'existence du tungstène est signalée dans les gîtes aurifères de la Montagne-Noire. Ce fait vient à l'appui des conclusions de M. Legraye, qui a mis en lumière la grande profondeur de formation et le caractère hypothermal de ces gisements filoniens, qui peuvent être classés, selon lui, « entre la fin de la phase pegmatitique-pneumatolytique et le début de la phase hydrothermale » de Niggli. L'affleurement à la surface du sol de ces filons profonds a nécessité une longue période d'érosion et autorise donc leur rattachement à une période ancienne de minéralisation, hercynienne ou peut-être même calédonienne : E. Raguin et moi avions déjà attribué cet âge ancien au gisement de galène de la Loubatière, à 11^{km} environ au Nord-Ouest de Salsigne (²).

D'autre part, mieux que le bismuth et le mispickel, le wolfram montre la parenté des filons aurifères de Salsigne-Villanière avec les filons stannifères.

Enfin la présence du tungstène à Villanière permet de compléter les « frappantes analogies », déjà remarquées par M. Legraye, entre les gîtes aurifères du Cabardès et certains gisements brésiliens, de minéralisation comparable : le tungstène est en effet connu dans le gisement de Morro-Velho (³), et en outre des échantillons de la Collection de l'École des Mines, rapportés par M. Altmayer en 1929 de Cavallo Branco (près de Semidouro, État de Minas-Geraes), montrent l'association de l'or avec la scheelite (tungstate de chaux) et la stolzite (tungstate de plomb).

MICROPALÉONTOLOGIE. — Schizosphærella, *un nouveau microfossile méconnu du Jurassique moyen et supérieur.* Note de MM. **Georges Deflandre** et **Louis Dangeard**, présentée par M. Maurice Caullery.

Sous le nom de Schizosphères, nous désignons de minuscules microorganismes calcaires d'origine planctonique, rencontrés simultanément par l'un de nous durant ses recherches sur les microfossiles jurassiques et par

(²) H. Raguin et H. Vincienne, *Comptes rendus,* 204, 1937, p. 1953.
(³) Lindgren, *Mineral Deposits,* New-York and London, 1933, p. 676.

l'autre au cours de ses travaux sur la géologie normande. A notre connaissance, ces microorganismes n'ont pas encore été décrits; leur fréquence, toutefois, laisse supposer qu'ils ont pu être méconnus, et nous proposons pour eux la dénomination de *Schizosphærella* n. g. *punctulata* n. sp.

Schizosphærella punctulata se présente sous la forme d'une coque calcaire globuleuse; de 12 à 30$^{\mu}$ environ, constituée de deux valves dissemblables, souvent désarticulées et libres. L'une de ces valves, plus profonde (hypovalve) porte sur son bord une sorte de gouttière circulaire dans laquelle

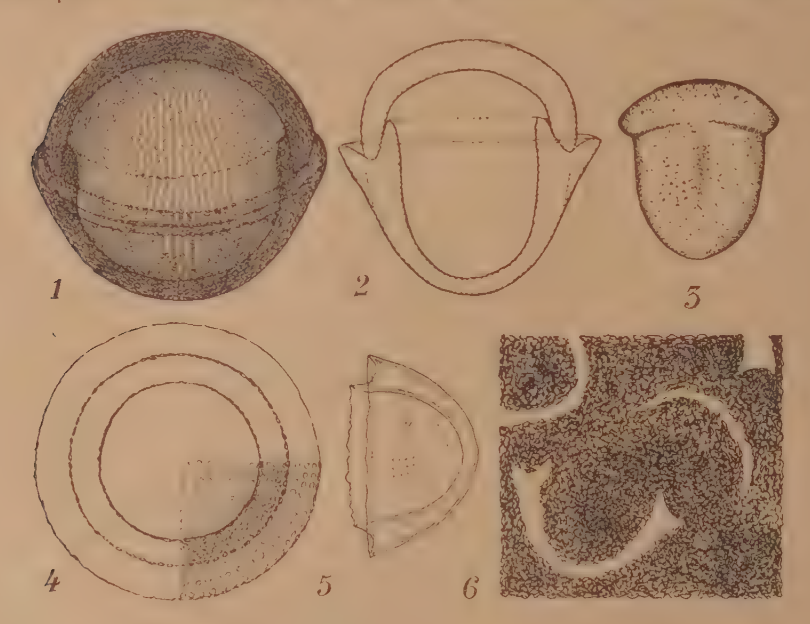


Fig. 1 à 6. — *Schizosphærella* n. g. *punctulata* n. sp. : 1, vue un peu oblique; 2, coupe optique médiane en vue frontale; 3, moule interne glauconieux; 4, hypovalve en vue équatoriale (l'ornementation n'est figurée qu'en partie); 5, hypovalve provenant du calcaire bréchoïde; 6, aspect dans un pisolithe, en lame mince. Grossissements : figures 1 à 5 : 1875; figure 6 : 1125 environ.

s'emboîte étroitement la seconde valve (épivalve), formée d'une simple calotte ou cupule. Les deux valves sont ornementées de ponctuations, parfois irrégulières, généralement disposées concentriquement et plus ou moins selon des méridiens. En vue polaire, l'hypovalve surtout (*fig.* 4), mais aussi l'épivalve, par suite de cette disposition de l'ornementation, ressemblent étonnamment à des Diatomées. La présence de deux valves emboîtées accroît encore la ressemblance avec ce groupe d'algues siliceuses, dont les Schizosphères s'éloignent totalement par la composition

calcaire du test. Nous discuterons ailleurs de leur position systématique, fort difficile à établir, aucun Protiste actuel ne présentant des caractères semblables, ou même voisins, autorisant un rapprochement.

L'importance toute particulière des Schizosphères réside en première analyse 1° dans leur abondance; 2° dans la manière dont elles sont fossilisées; 3° dans leur distribution stratigraphique déjà assez large; 4° dans leur aspect spécial, ayant pu prêter à confusion.

Schizosphærella punctulata, dont le type est pris à Villers, pullule dans une des couches oxfordiennes à *Quenstedticeras Mariæ*, où la fossilisation semble ne l'avoir altérée en rien. Nous n'avons pas encore étudié sa répartition dans les autres couches de cette même localité. Dans les assises bajociennes de Sainte-Honorine, *Schizosphærella*, toujours répandue, se présente sous des aspects fort intéressants : libre, les valves souvent dissociées et avec une texture apparemment plus homogène qu'à Villers, dans le calcaire bleu et dans le calcaire jaune bréchoïde (*fig.* 5); dépourvue la plupart du temps de son ornementation et montrant une texture assez analogue, dans les pisolithes (*fig.* 6), enfin à l'état de moules glauconieux (*fig.* 3) dans la *couche verte* (zone à *A. Sauzei*), où les valves sont aussi souvent bien visibles. Toujours identifiables sans hésitation, les Schizosphères se retrouvent encore dans les localités suivantes : Sully et May-sur-Orne. Ainsi, leur présence est démontrée du Bajocien moyen à l'Oxfordien inférieur.

Enfin nous attirons spécialement l'attention sur le fait que, si l'on s'adresse surtout à des spécimens comme celui de la figure 5, il est à peu près impossible de différencier les Schizosphères des valves, presque pareillement ornementées, de certaines Diatomées appartenant au genre *Pyxidicula* Ehr.

MÉTÉOROLOGIE. — *Étude de la lumière diffusée par les particules en suspension dans l'air.* Note de M. **Henri Grisollet**, présentée par M. Charles Fabry.

La méthode utilisée pour l'étude de la lumière diffusée par les particules en suspension dans l'air, ainsi que les résultats généraux de cette étude, ont déjà été exposés [1].

---

[1] *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1872, et 206, 1938, p. 1912.

La présente Note a plus spécialement pour objet de montrer comment se répartissent les différentes valeurs de quelques-uns des éléments mesurés et de comparer les diagrammes de diffusion établis expérimentalement avec certains résultats théoriques.

1° *Mesures de polarisation.* — Nous disposons de 269 valeurs de la fraction *f* de lumière polarisée contenue dans le flux diffusé à 90° du faisceau parallèle incident; chacune de ces valeurs est, en fait, la moyenne d'une dizaine de déterminations effectuées en un temps très court. Voici quelle est la fréquence, exprimée en nombre de cas pour cent, des diverses valeurs de *f* :

f..................	0,10 à 0,15.	0,15 à 0,20.	0,20 à 0,25.	0,25 à 0,30.	0;30 à 0,35.	0,35 à 0,40.	0,40 à 0,45.	0,45 à 0,50.
Fréquence........	3,0	12,6	4,5	8,9	18,2	40,2	11,9	0,7

Cette répartition accuse deux maxima assez nets.

2° *Diagrammes de diffusion.* — Nous caractérisons l'allongement du diagramme de diffusion suivant la direction de propagation de la lumière incidente, par le quotient : intensité de la lumière diffusée à 30°/intensité de la lumière diffusée à 90°, quotient que nous notons R(30)/R(90). Ces quotients offrent la distribution suivante, exprimée en nombre de cas pour 100.

$\frac{R(30)}{R(90)}$.......	0 à 20.	20 à 40.	40 à 60.	60 à 80.	80 à 100.	100 à 120.	120 à 140.	140 à 160.	160 à 180.	180 à 200.	200 à 220.
Fréquence...	7,5	48,6	17,1	10,2	1,4	1,4	0,0	1,4	2,1	8,9	1,4

Ici encore deux maxima de fréquence apparaissent. Or, comme la proportion de lumière polarisée contenue dans le flux diffusé et l'allongement du diagramme de diffusion sont en relation avec le rayon des éléments diffusants, on peut conclure des courbes de fréquence précédentes que les particules microscopiques, en suspension dans les atmosphères étudiées, présentaient des rayons qui se groupent autour de deux valeurs de fréquence maxima.

Nous indiquerons maintenant, au moyen des quotients R(θ)/R(90), quelle est la forme du diagramme de diffusion le plus allongé (diagramme 1) et celle du diagramme le plus ramassé (diagramme 4) que nous avons déterminés; ces deux diagrammes caractérisent les particules de dimensions extrêmes rencontrées durant ce travail. Enfin, les diagrammes 2 et 3 se rapportent aux deux maxima de fréquence signalés plus haut, pour le quotient R(30)/R(90).

Diagramme.	R(30)/R(90).	R(45)/R(90).	R(135)/R(90).	R(150)/R(90).
1...............	209	24	0,3	0,03
2...............	182	26	0,2	0,08
3...............	25	12	0,6	0,4
4...............	12	10	0,5	0,4

Il est intéressant de rapprocher de ces résultats expérimentaux ceux que fournit l'étude théorique effectuée par G. Mie (²) sur la diffusion de la lumière par de fines particules sphériques. En choisissant comme longueur d'onde efficace de la lumière incidente la valeur $0^{\mu},50$, voici, pour différents rayons ρ des éléments diffusants, les caractères des diagrammes de diffusion correspondants :

ρ.	R(30)/R(90).	R(45)/R(90).	R(135)/R(90).	R(150)/R(90).
$\overset{\mu}{0},12$............	4,7	3,5	0,5	0,5
0,13............	16,0	7,6	0,5	0,4
0,14............	23,9	10,6	0,5	0,4
0,15............	29,8	12,7	0,5	0,4
0,24............	52,5	21,5	0,5	0,3
0,95............	84,0	25,5	14,7	15,5

Nos diagrammes expérimentaux 3 et 4 se rapprochent des diagrammes théoriques précédents se rapportant à des rayons de particules de $0^{\mu},13$ ou $0^{\mu},14$. Mais nos diagrammes très allongés (1 et 2) ne sont pas identifiables à ceux de la théorie, laquelle conduit, pour des quantités R(30)/R(90) de l'ordre de 200, à des rayons manifestement excessifs.

ALGOLOGIE. — *Sur un nouveau genre de Céramiacée de la Méditerranée.* Note de Mme **Geneviève Feldmann-Mazoyer**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Au cours d'excursions algologiques dans le port d'Alger j'ai récolté, à plusieurs reprises, mais en petite quantité, en octobre et novembre, une petite Céramiacée rampante formant des gazons ras sur des coquilles de Patelle ou sur les rochers verticaux ombragés de la jetée de l'Agha. Par comparaison avec l'échantillon type j'ai pu identifier cette Algue au *Callitham-*

(²) *Annalen der Physik*, 25, 1908, p. 377.

nion tingitanum (Schousboe) Bornet (¹) qui d'après Schmitz (²) appartiendrait au genre *Antithamnion*.

C'est également à cette espèce qu'il faut rapporter la plante stérile décrite de Naples par *Funk* (³) sous le nom de *Callithamnion* (?) *Ægagropilæ*.

Une étude attentive de cette Algue m'a permis de constater qu'elle ne pouvait être rapportée ni au genre *Callithamnion* Lyngbye, ni au genre *Anthithamnion* Nägeli, mais qu'elle devait constituer le type d'un genre distinct, *Callithamniella* nov. gen.

La région rampante de la fronde du *Callithamniella tingitana* (Schousboe) comb. nov. adhère étroitement au substratum sur lequel elle se fixe par des rhizoïdes unicellulaires qui naissent de la cellule basale des rameaux et dont l'extrémité forme un crampon plus ou moins digité. Dans des germinations obtenues au laboratoire j'ai néanmoins observé de très longs rhizoïdes pluricellulaires.

Chaque rhizoïde naît d'une cellule basale des rameaux qui peuvent dans certains cas ne pas se développer.

Les rameaux principaux sont constitués de cellules allongées donnant généralement naissance vers leur quart supérieur à deux sortes de rameaux : les uns à croissance indéfinie, les autres à croissance définie.

Les rameaux à croissance définie naissent isolément sur les rameaux à croissance indéfinie.

Ils sont disposés sur une spirale tournant de gauche à droite, la divergence entre deux rameaux successifs est de 1/4 ou plus souvent 1/2. Ces rameaux à croissance définie de l'axe dressé sont simples, tandis que ceux de la région rampante sont soit simples, soit ramifiés, la ramification dans ce dernier cas se faisant généralement à partir de la troisième cellule. Les cellules de ces rameaux sont généralement deux fois plus hautes que larges et ont un diamètre d'un dizaine de μ.

Les rameaux à croissance indéfinie naissent de deux façons :

1° Aux dépens d'une cellule d'un rameau long rampant ou dressé en remplacement d'un rameau à croissance définie.

2° Aux dépens d'une des cellules inférieures d'un rameau à croissance

---

(¹) *Mém. Soc. nat. et math. de Cherbourg*, 28, 1892, p. 329.

(²) *Ber. d. D. Bot. Ges.*, 11, 1893, p. 273.

(³) *Beihefte zum Botanischen Centr.*, XXXIX, Abt. II, p. 236, Taf. V, fig. 15-16, 1922.

définie qui donne naissance latéralement à un rameau à croissance indéfinie qui naît généralement de la cellule la plus inférieure du rameau à croissance définie sauf lorsque celle-ci porte un rhizoïde (caractère qui se retrouve dans l'*Antithamnion cruciatum*).

Les cellules présentent un seul noyau pariétal et de nombreux chromatophores, arrondis dans les cellules courtes, allongés et fusiformes dans les cellules longues.

La disposition des tétrasporanges est tout à fait particulière. Contrairement à ce qui a lieu chez les *Callithamnion*, *Antithamnion*, *Spermathamnion*, etc. où ils naissent latéralement sur les rameaux latéraux à croissance définie, les tétrasporanges du *Callithamniella tingitana* sont insérés sur les rameaux à croissance indéfinie, tantôt opposés à un rameau à croissance définie, tantôt insérés au voisinage de son point d'insertion. Ils sont portés par un pédicelle unicellulaire et régulièrement divisés à division cruciée. Je n'ai pas observé d'organes sexuels qui sont encore inconnus chez cette Algue.

Par son mode de ramification très particulier et par ses tétrasporanges cruciés insérés sur les rameaux à croissance indéfinie, cette Algue s'éloigne nettement des genres *Callithamnion* et *Antithamnion* auxquels elle avait été précédemment rapportée.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les échanges respiratoires des tissus végétaux en culture.* Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Marin Molliard.

L'étude des échanges respiratoires des cultures de tissus végétaux constitue un problème très délicat. *A priori*, il semble que la meilleure méthode pour l'aborder soit la suivante : expérimenter sur une culture, au cours même de son développement, mesurant, à temps réguliers, les échanges réalisés; ainsi doit être tracée l'histoire individuelle d'une culture, exprimée par une courbe continue.

L'avantage principal d'une telle méthode, c'est qu'elle fournit des résultats qui sont directement comparables entre eux : on peut donc espérer qu'elle permette de déterminer par leur retentissement sur le phénomène respiratoire, les diverses périodes physiologiques rencontrées au cours de la culture. Mais il y a deux inconvénients inévitables : d'une part il est impossible, pour la culture ainsi suivie, d'établir exactement le rapport

entre la respiration et la masse des tissus, qu'ils soient primitifs ou néoformés : une fois la croissance commencée, l'impossibilité de connaître le poids sec à chaque moment empêche d'exprimer l'intensité respiratoire en la rapportant aux unités habituelles (centimètres cubes de gaz échangés par gramme de matière sèche et par heure) : d'autre part on ne peut éviter la présence du milieu de culture lui-même dans l'enceinte où les échanges gazeux se réalisent.

J'ai appliqué cette méthode à quelques cultures de cambium du Saule Marsault (*Salix Caprea*) que M. R. Gautheret m'a fourni et qui étaient préparées d'après sa technique ([1]); elles appartenaient à deux séries successives (25 avril et 10 mai). Le tube à culture, très court, était placé dans un tube un peu plus large portant un bouchon rodé, avec robinet. Un échantillon du gaz de cette enceinte était extrait après un temps convenable. Pour causer à la culture le trouble le plus faible qu'il soit possible, la pression gazeuse n'était pas abaissée, dans le tube à culture, au-dessous de 80^{mm} de mercure. L'échantillon prélevé était soumis à l'analyse. La connaissance des conditions de volume, pression et température permettait le calcul des échanges.

Les résultats obtenus pour six cultures, sur milieu glucosé, figurent dans le tableau ci-dessous. Des fragments mis en culture ayant des dimensions et par suite des masses différentes, on a rapporté les résultats obtenus au poids sec de chaque fragment, déterminé une fois l'expérience terminée; ceci implique l'hypothèse que, durant la culture, il n'y aurait pas eu de variations du poids sec. Les nombres expriment des millimètres cubes de CO^2 dégagés par gramme de tissu sec et par heure.

Nombre de jours...	1.	2.	3.	4.	5-6.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16-17.	33.
Lot 1 (25 avril)...			341	435		436		288						
» 2 (»)...							518	494	475	354		316		
» 3 (10 mai)....		229	312	420	465						283	257	250	114
» 4 (»)....	172		326		284						275	316	235	141
» 5 (»)....	190	260	320	447										150
» 6 (»)....	177	230	265		377						262		292	134

On voit que les valeurs obtenues par les divers échantillons sont assez concordantes. On peut dire que, partant d'une valeur moyenne de 0$^{cm^3}$,180 de CO^2 produit par gramme de tissu sec et par heure, on voit dans les 4 à 10

([1]) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1935.

premiers jours cette intensité s'élever à un maximum qui fait plus que doubler l'intensité primitive, puis redescendre lentement à cette valeur, après plus de 20 jours.

Au moment où les expériences concernant les 4 derniers lots sont arrêtées, l'examen des fragments de tissu montre qu'il ne s'est produit aucune croissance appréciable, alors que dans les témoins placés sur semblable milieu, mais non soumis à ces expériences, s'est déjà développé, vers le haut du fragment, le tissu de néoformation, blanchâtre, qui caractérise la culture qui s'accroît; ici, au contraire, chaque cambium, épais et dur dans sa portion inférieure qui plonge dans le milieu nutritif, paraît aminci et un peu desséché dans sa portion supérieure.

Même s'il s'agit là de tissu dont une partie est déjà morte, les résultats obtenus présentent un intérêt très net : ils montrent qu'à la suite de la mise en culture et pendant un certain nombre de jours (de 4 à 10 environ), l'intensité respiratoire du fragment croît; après passage par un maximum, elle réalise une décroissance progressive. On attendait dans une troisième période, qui serait manifestée par les phénomènes de croissance, une nouvelle augmentation du phénomène respiratoire, non rencontrée avec la méthode utilisée.

Ces résultats rendent nécessaire de montrer que l'augmentation de l'intensité respiratoire et la diminution qui la suit, sont bien des faits physiologiques, caractéristiques de la culture et non la conséquence des opérations auxquelles les fragments sont soumis. La preuve en est donnée déjà par le lot 2 : c'est le premier jour où il est mis en expérience (10e jour de culture) qu'il fournit la plus forte intensité; les jours suivants, les valeurs décroissent. D'autres expériences faites plus tardivement (50e jour de culture) pendant 3 jours consécutifs, sur des fragments présentant une quantité notable de tissu néoformé (de 3 à 10 mg-sec), ne montrent pas davantage d'augmentation de l'intensité respiratoire de la première a la troisième détermination.

Ainsi cette méthode révèle, au début de la culture des tissus végétaux, l'existence de deux périodes physiologiques consécutives, marquées par une augmentation, puis une diminution de l'intensité respiratoire. Elle ne permet pas, sous la forme utilisée, l'étude continue des cultures, durant la période où s'instaure la croissance.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur l'induction de la polyploïdie dans les cellules somatiques de quelques Graminées par action des vapeurs d'acénaphtène.* Note de M. **Pierre Gavaudan**, Mme **Noélie Gavaudan** et M. **Joseph Durand**, présentée par M. Louis Blaringhem.

A. P. Dustin a signalé la propriété mito-inhibitrice de la colchicine (1); nous avons découvert la possibilité d'obtenir le nombre double des chromosomes chez les végétaux en utilisant cet alcaloïde (2); les efforts de nombreux savants, après les découvertes de A. F. Blackeslee (3), ont été consacrés à la production de végétaux polyploïdes par la voie chimique. On a étudié un grand nombre de substances mito-inhibitrices et l'on en a trouvé de nouvelles présentant cette propriété; telles sont l'éthyl-phosphate de mercure dont l'emploi a été suggéré par Sass (1938) et surtout l'acénaphtène utilisé par Kostoff (4) avec succès.

Avec cet hydrocarbure dérivé du naphtalène [$C^{10}H^6(CH^2)^2$] non seulement Kostoff a obtenu le bloquage des mitoses et des figures de polyploïdie, mais il a réussi à créer plusieurs plantes polyploïdes. Les résultats de Kostoff, contestés par Nebel (5), ont été confirmés par nous dans un précédent travail (6). Nous avons montré sur *Triticum vulgare* que l'acénaphtène agissait bien de la même façon que la colchicine et que le fuseau, agent essentiel de la caryocinèse normale, était atteint d'une façon élective; il n'est pas détruit, mais perd son orientation spéciale, d'ordre probablement moléculaire, qui lui confère normalement l'aspect fibrillaire qu'on trouve après action des fixateurs. Nous préciserons trois points relatifs au mode d'action de l'acénaphtène : action des vapeurs, activité à faibles doses, phénomènes de régénération fusoriale.

Les essais ont porté sur des germinations de *Triticum vulgare* et *Hordeum distichum erectum*. Dans nos premières expériences nous avons suivi la technique initiale préconisée par Kostoff, c'est-à-dire le contact direct des

---

(1) *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, **14**, 1934, p. 487-505.

(2) P. Gavaudan, N. Gavaudan et N. Pomriaskinski-Kobozieff, *C. R. Soc. Biol.*, **125**, 26 juin 1937, p. 705; P. Gavaudan et N. Gavaudan, *C. R. Soc. Biol.*, **126**, 1937, p. 985, et **128**, 1938, p. 714.

(3) *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 476.

(4) *Nature*, **141**, 1938, p. 1114, et **142**, 1938, p. 753.

(5) *Nature*, **142**, 1938, p. 257.

(6) P. Gavaudan, N. Gavaudan et J. Durand, *C. R. Soc. Biol.*, **129**, 1938, p. 559.

germinations avec un excès d'acénaphtène. Kostoff a indiqué par la suite [4] que ce sont les particules sublimées d'acénaphtène qui sont actives. Nous avons vérifié ce fait en faisant germer les graines en chambre humide sur une toile de bronze située à une distance variable de l'acénaphtène ou plus commodément en recouvrant l'intérieur du couvercle d'une boîte de Petri d'une mince couche de la substance obtenue par évaporation d'une solution éthérée. Nous avons aussi disposé les germinations sous des cloches obturées par joint hydraulique, en présence de surfaces de verre recouvertes d'acénaphtène par le même procédé.

En boîte de Petri, dans une atmosphère immédiatement saturée en vapeurs d'acénaphtène, nous avons observé qu'au bout d'une heure (températures de 20° à 30°) toutes les mitoses étaient bloquées au stade de pseudométaphase. De l'étude chronologique des diverses phases du bloquage il semble ressortir comme premier résultat que l'action de l'acénaphtène est aussi rapide que celle de la colchicine. Il faut noter à ce propos que le premier de ces corps est pratiquement insoluble dans l'eau alors que le second est à la fois soluble dans l'eau et dans certains solvants organiques.

En atmosphère saturée d'acénaphtène les premiers symptômes d'altération dans la formation et le fonctionnement du fuseau sont manifestes au bout de 30 à 40 minutes (20° à 30°). Il est possible qu'une grande partie de ce temps de latence soit employée à la pénétration des vapeurs d'acénaphtène jusqu'à l'établissement de la concentration active dans la cellule.

A la température du laboratoire, au bout de 48 heures, on constate chez *Hordeum distichum erectum* une polyploïdie intense provoquée par les vapeurs à saturation. Dans la racine où $2n = 14$ nous avons trouvé fréquemment des cellules à $4n$ et $8n$, c'est-à-dire à 28 et 56 chromosomes.

Il n'est pas nécessaire d'employer de grandes quantités d'acénaphtène avec les germinations de Graminées; des doses faibles arrêtent les caryocinèses; un dixième de milligramme étalé en couche mince par la technique indiquée plus haut suffit pour 20 germinations sous une cloche de 1500^{cm^3}. Au bout de 6 heures, par exemple, dans les expériences réalisées à 20° dans ces conditions, beaucoup de mitoses étaient bloquées. D'autre part nous avons trouvé un certain nombre de mitoses plus ou moins aberrantes suivies de cloisonnements anormaux. Dans d'autres essais à la même température avec un dixième de milligramme, la totalité des mitoses était bloquée au bout de 10 heures.

Quand l'action de l'acénaphtène est insuffisante ou cesse de s'exercer, on observe des transitions entre les mitoses normales et les mitoses bloquées. Ces processus sont caractérisés par la pluripolarité fusoriale, par le cloisonnement anarchique des cellules en résultant et par l'aspect extrêmement irrégulier des noyaux et de l'appareil nucléolaire. Ces phénomènes dus à la régénération fusoriale sont analogues à ceux décrits par A. Levan ([7]), dans les racines colchicinées d'*Allium*.

En résumé, dans ses effets généraux, l'action des vapeurs d'acénaphtène sur les tissus somatiques des Graminées est identique à celle de la colchicine, objet des études actuelles des généticiens; l'acénaphtène présente des avantages dans certains cas de production de la polyploïdie.

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'hérédité des mutations tétraploïdes de* Petunia *obtenues après application de colchicine*. Note de M. **Marc Simonet**, présentée par M. Louis Blaringhem.

En collaboration avec P. Dansereau, R. Chopinet et G. Souilijaert, nous avons fait connaître ([1]) qu'après application d'une solution de colchicine sur *Petunia*, *Raphanus* et divers *Linum*, nous avions réussi à provoquer l'apparition de plusieurs variations tétraploïdes.

Ces mutations se manifestèrent par des fleurs, des inflorescences, des feuilles plus grandes que celles des plantes témoins; gigantisme accompagné non seulement de tétraploïdie, mais encore de caractères morphologiques nouveaux, tels que : végétation plus tardive et feuillage légèrement charnu. De plus, l'examen du pollen a montré que les grains bien conformés, tout en étant plus volumineux, n'étaient plus que dans la proportion de 40 à 60 pour 100, alors qu'il y en avait 95 pour 100 dans les plantes des lots de contrôle.

La présente Note a pour objet de faire connaître les premiers résultats des recherches que nous avons effectuées au Centre de Recherches Agronomiques de Provence (Villa Thuret), sur la descendance actuellement obtenue à partir des variations tétraploïdes de *Petunia*, dont la végétation particulièrement rapide se prêtait admirablement à de telles études.

([7]) *Hereditas*, **29**, 1938, p. 471-486.

([1]) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1832-1834; **207**, 1938, p. 85-87; *C. R. Acad. Agric.*, **24**, 1938, p. 846-850.

La première difficulté est d'obtenir des graines viables de ces mutations, d'autant plus que, outre le grand intérêt qu'il y a de suivre leur descendance, ces graines sont nécessaires puisque toutes les plantes traitées à la colchicine sont à végétation annuelle.

De l'autofécondation et de l'intercroisement des diverses variations réalisées chez *Petunia*, nous avons obtenu une cinquantaine de capsules. Les graines de sept d'entre elles ont été semées dès juillet 1938 ainsi que, pour comparaison, celles des plantes n'ayant subi aucun traitement chimique; leur germination fut parfaite dans les deux cas.

Après un repiquage et un rempotage, les jeunes plantes commencèrent à fleurir, les témoins le 14 septembre, les mutants le 5 octobre. Toutes les plantes, actuellement en fleurs sont semblables à celles dont elles sont issues.

Les descendants des plantes tétraploïdes, présentés le 30 octobre à l'Assemblée générale de la Société d'Horticulture pratique de Nice, montrèrent donc les mêmes caractéristiques que celles que nous avions observées chez les variations de bourgeons provoquées après application de colchicine : le gigantisme, surtout en ce qui concerne la grandeur des fleurs, est d'une constance remarquable, aussi bien d'ailleurs que la tardivité de la végétation et la texture charnue du feuillage; le pollen est semblable, en ce sens, que les grains bien conformés sont également plus volumineux et le pourcentage est resté le même, c'est-à-dire de 40 à 60 pour 100. Le gigantisme des grains de pollen, facilement décelable, mesurable avec précision et ne subissant guère l'influence du milieu, est, à notre avis, un des indices de la polyploïdie qui présente le plus de constance; on jugera alors de son importance et de son utilité pour la poursuite de telles recherches.

L'analyse caryologique d'une dizaine de plantes, prises parmi les sept lots actuellement en culture, nous a permis de constater que la tétraploïdie s'est aussi maintenue intégralement. Toutes sont à $n = 14$. Toutefois, par suite de la présence d'aberrations chromosomiques à la méiose des rameaux qui ont muté, il doit exister de la polysomie.

Nos observations sur la méiose de ces dix plantes, de cette F. 2 pourrions-nous écrire, a encore montré qu'à la métaphase hétérotypique, il existe des anomalies caryologiques du même ordre que celles que nous avions découvertes précédemment chez les mutants apparus après traitement à la colchicine : présence d'éléments tétravalents, trivalents, bivalents et monovalents. La disjonction des chromosomes est irrégulière,

avec répétition, à la métaphase homéotypique, des répartitions le plus souvent anormales, déjà notées 14 + 14, 15 + 13, 14 + 13 + 1 et 16 + 12. Ces irrégularités aboutissent à la formation de tétrades irrégulières à 4-7 cellules et à un pollen partiellement fertile.

Les observations qui viennent d'être exposées montrent que les mutations qui ont été provoquées sous l'action de la colchicine sont tout à fait héréditaires et confirment les résultats pratiques que nous attendions de telles variations de bourgeons [2].

La particularité de beaucoup la plus importante de l'action de la colchicine dans ces expériences est que la lignée germinale a été touchée et qu'elle transmettra toutes les caractéristiques nouvelles de la mutation obtenue.

L'importance de ces résultats n'échappera à personne, puisque, à notre sens, c'est en effet la première fois que l'on provoque, presque à volonté, et dans un sens donné, des mutations héréditaires. Les techniques employées, soit par trempage de graines dans une solution aqueuse de colchicine, soit par dépôt du même alcaloïde à l'aisselle des feuilles de plantes rabattues, sont si simples que l'on peut espérer les voir entrer très rapidement dans le domaine pratique : en génétique, dans l'amélioration de nos espèces utiles (animales et végétales) ; en biologie, dans tout ce qui touche de près ou de loin aux nombreux problèmes de la variation et de l'évolution.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la fluorescence du cristallin.* Note de M. Yves Le Grand, présentée par M. Charles Fabry.

Les nombreuses recherches [1] qui concernent l'influence de l'ultraviolet sur l'œil des vertébrés ont montré que l'absorption et la fluorescence provenaient surtout du cristallin. Nous avons déterminé la courbe spectrale énergétique du rayonnement que le cristallin de mouton émet par fluorescence lorsqu'on l'irradie avec l'ultraviolet de longueur d'onde 366 ou 313$^{m\mu}$. Cet ultraviolet était émis par une lampe à vapeur de mercure en quartz et isolé par un monochromateur comprenant deux prismes de Cornu. Dans le prolongement du monochromateur se trouvait un spectrographe à deux

---

(2) *Rev. Hort.*, 26, 1938, p. 159-161.

(1) Voir en particulier les travaux cités par Ch. Dhéré dans son Ouvrage, *La fluorescence en biochimie*, p. 89, Paris, 1937.

prismes de flint, avec chambre photographique de grande ouverture (f:3,5). La fente de sortie du monochromateur et la fente d'entrée du spectrographe étaient séparées par un intervalle d'un centimètre environ, dans lequel on suspendait le cristallin extrait d'un œil frais (mouton abattu la nuit précédente, yeux conservés en glacière jusqu'à l'expérience). Malgré l'emploi de plaques panchromatiques très sensibles et de fentes assez larges, correspondant à un intervalle spectral d'environ 3$^{m\mu}$ vers 0$^{\mu}$,5, il était nécessaire de poser au moins pendant une heure. On enregistrait sur la même plaque des spectres de comparaison provenant d'une lampe à incandescence étalonnée. Les clichés étaient dépouillés au microphotomètre enregistreur.

Nous avons étudié sur quatre cristallins le rayonnement émis par fluorescence, deux d'entre eux étant irradiés par 366$^{m\mu}$, et les deux autres par 313$^{m\mu}$. Les quatre clichés ont conduit très sensiblement au même résultat : l'énergie rayonnée dans un intervalle constant de longueur d'onde passe par un maximum vers 425$^{m\mu}$, puis décroît régulièrement et s'annule vers 0$^{\mu}$,6. Le tableau ci-dessous donne, en fonction de la longueur d'onde λ, en mμ, la moyenne des quatre mesures de cette énergie spectrale E, en valeur relative.

λ......	400.	405.	410.	415.	420.	425.	430.	435.	440.	445.	450.	455.	460.
E....	50	62	73	83	97	100	97	92	87	81	76	71	65
λ......	465.	470.	475.	480.	485.	490.	495.	500.	505.	510.	515.	520.	525.
E....	61	56	51	45	40,5	34,5	30	24,8	19,4	15	12,8	11,3	9,8
λ......	530.	535.	540.	545.	550.	555.	560.	565.	570.	575.	580.	585.	590.
E....	9,3	8,3	7,5	6,6	5,7	5,3	4,7	3,9	3,2	2,7	1,8	1,3	0,7

A partir de ces résultats, on peut déterminer l'effet lumineux du rayonnement de fluorescence. En utilisant les notations colorimétriques préconisées en 1931 par la Commission internationale de l'Éclairage, on obtient les coefficients trichromatiques

$$x = 0,153, \qquad y = 0,085, \qquad z = 0,762.$$

Si l'on adopte comme lumière blanche la source C définie par la même Commission, on peut aussi repérer la lumière émise par sa longueur d'onde dominante et l'un de ses facteurs de pureté :

Longueur d'onde dominante.....................	468$^{m\mu}$
Pureté d'excitation..........................	0,87
Pureté colorimétrique........................	0,64

(On sait que la pureté d'excitation est définie par un rapport de longueurs dans le triangle des couleurs, et la pureté colorimétrique par un rapport de brillances visuelles : on reproduira l'aspect de la lumière de fluorescence en mélangeant une brillance 0,64 de lumière monochromatique bleue de longueur d'onde $468^{m\mu}$ avec une brillance 0,36 de lumière blanche C.)

Afin d'appliquer ces résultats à la vision humaine, on peut faire les hypothèses suivantes :

1° les milieux de l'œil humain, y compris la rétine, sont analogues au cristallin du mouton, pour la fluorescence;

2° l'excitation directe de la rétine par l'ultraviolet donnerait la même sensation que le violet extrême $0^{\mu},4$;

3° cette excitation directe se compose avec la lumière de fluorescence suivant les règles colorimétriques.

On en déduit que l'ultraviolet apparaîtra avec une longueur d'onde dominante comprise entre 400 et $468^{m\mu}$, et une pureté d'excitation de l'ordre de 0,9 : donc comme un bleu saturé. C'est ce qu'a constaté récemment Gaydon (²) : l'ultraviolet compris entre 310 et $360^{m\mu}$ lui paraissait identique au bleu de longueur d'onde $453^{m\mu}$.

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'action de la folliculine dans les transformations expérimentales des organismes mâles en intersexués ou en femelles.* Note (¹) de M. **Philippe Joyet-Lavergne**, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

Des nombreux résultats apportés par les études récentes sur l'action de la folliculine se dégage la conclusion suivante : il est possible d'obtenir, par une action convenable de cette hormone, l'apparition, chez un mâle, de caractères féminins. On a pu ainsi réaliser des phénomènes d'intersexualité ou des changements de sexes. Les descriptions des auteurs apportent des renseignements intéressants sur les transformations morphologiques et histologiques provoquées par la folliculine. Ces renseignements font ressortir la force considérable de l'hormone. C'est une substance qui, à très faible dose, est capable de dominer le déterminisme génétique du mâle; mais le mécanisme suivant lequel se réalise cette puissante action n'est pas connu. Wolff a envisagé l'un des aspects de ce problème; il a obtenu des

(²) *Proc. of the Phys. Soc.*, 50, 1938, p. 714.

(¹) Séance du 28 novembre 1938.

résultats qui parlent en faveur d'une action directe de l'hormone sur la sphère génitale ([2]).

Nos recherches ont pour but la détermination des précisions suivantes : 1° la folliculine exerce-t-elle une action directe sur la cellule vivante et quelle est la nature de cette action ? 2° dans quelle mesure la nature de l'action exercée permet-elle de comprendre les transformations expérimentales des mâles en intersexués et en femelles ?

On sait que les changements de sexes et les phénomènes d'intersexualité peuvent être provoqués par les facteurs les plus divers, mais, quand les conditions physicochimiques corrélatives de ces phénomènes se trouvent précisées, un caractère général se dégage de cette diversité car on peut constater que l'orientation sexuelle nouvelle s'accomplit conformément aux lois de sexualisation ([3]). En est-il de même dans le cas du facteur folliculine ?

Nous avons étudié l'action, sur la cellule vivante, de deux sortes de solutions aqueuses de folliculine Roussel : 1° une solution dans le liquide de Ringer contenant $2^{mg},5$ de folliculine par litre; 2° une solution dans le liquide de Ringer glucosé contenant la même proportion d'hormone. Le type cellulaire choisi est la cellule de la glande salivaire de la larve de Chironome. Dans chaque expérience on compare entre elles des cellules qui, provenant du même animal, sont placées dans des conditions rigoureusement semblables, le seul facteur différent étant l'action de la folliculine. Pour apprécier le pouvoir oxydant des cellules étudiées nous utilisons les méthodes que nous avons préconisées antérieurement : action des leucodérivés ou action d'une solution de chlorure de cobalt. Le réactif utilisé pénètre dans la cellule vivante et, là, il subit un phénomène d'oxydation qui le colore. L'apparition plus ou moins rapide de la coloration et l'intensité que peut atteindre cette coloration en un temps déterminé permettent d'apprécier le pouvoir oxydant de la cellule. Les réactifs les plus favorables ont été le leucodérivé de la rosinduline et le leucodérivé du vert Janus. Les résultats obtenus par l'action des divers réactifs, avec l'une ou l'autre des deux solutions de folliculine utilisées, sont concordants, et peuvent se résumer ainsi. L'oxydation du réactif qui a pénétré dans la cellule vivante est plus rapide et plus intense dans une cellule normale que dans une

---

([2]) E. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, **126**, 1937, p. 1217.

([3]) Ph. Joyet-Lavergne, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 180 et *La Physicochimie de la sexualité*, 1 vol., Berlin et Paris, 1932.

cellule qui a subi l'action de la folliculine. L'action de la folliculine agissant à faible dose, a donc pour effet de diminuer le pouvoir oxydant de la cellule vivante.

Les résultats des recherches faites au cours de ces dernières années ont apporté la confirmation et la généralisation de la première loi de sexualisation dont nous rappelons l'énoncé : La valeur du pouvoir d'oxydation intracellulaire est un caractère de sexualisation du cytoplasme; dans une espèce les cellules polarisées dans le sens femelle ont un pouvoir d'oxydation inférieur à celui des cellules polarisées dans le sens mâle ([4]). Dans les expériences décrites ci-dessus, on constate que la différence de pouvoir oxydant entre la cellule folliculinisée et la cellule normale est du même ordre de grandeur que la différence de pouvoir oxydant qui, dans un organisme, sépare les cellules polarisées dans le sens femelle de celles qui sont polarisées dans le sens mâle. Il résulte de cette constatation que la folliculine à faible dose diminue le pouvoir d'oxydation des cellules de l'organisme mâle dans une proportion convenable pour provoquer leur polarisation vers le sens femelle, entraînant ainsi l'apparition de l'intersexualité ou du changement de sexe. Si l'orientation des tissus vers le sens féminin s'accomplit malgré la garniture chromosomique mâle des cellules c'est parce que les qualités physico-chimiques sont véritablement les caractères primitifs et fondamentaux de la sexualité ([3]).

Conclusions. — 1° La folliculine agit directement sur la cellule vivante. 2° L'action de la folliculine à dose convenable modifie les catalyses d'oxydation intracellulaires en diminuant le pouvoir d'oxydation de la cellule. 3° La diminution du pouvoir oxydant des cellules folliculinisées est suffisante pour entraîner la polarisation de certains tissus de l'organisme mâle vers le sens féminin et les phénomènes d'intersexualité ou de changement de sexe sont des conséquences de cette polarisation nouvelle.

([4]) Ph. Joyet-Lavergne, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 73.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude roentgénographique des kératines sécrétées*. Note de MM. **Georges Champetier** et **Emmanuel Fauré-Fremiet**.

Les kératines de sécrétion (¹) sont modelées par une sorte de filage ou de laminage en fibres ou en lamelles anisotropes; nous avons entrepris l'étude roentgénographique de quelques-unes de ces substances, pour comparer leur structure intime à celle des kératines épidermiques.

I. Des lames, découpées suivant le sens de déchirure, dans les couches non fibreuses de la capsule ovulaire de Sélaciens (²), des fibres provenant de la couche externe de ces mêmes capsules, et des filaments de byssus de Lamellibranches ont été examinés après dessiccation à la température ordinaire, ou imbibition à la glycérine.

Ces ovokératines, comme la byssokératine de Moule, donnent un même diagramme Debye-Sherrer composé de trois cercles concentriques, dont l'externe montre de faibles renforcements en forme d'arcs méridiens très allongés, indiquant, en accord avec l'anisotropie optique de ces substances, un début d'orientation fibreuse.

Le calcul des équidistances correspondant à ces interférences donne 10,2 à 11,2 Å pour le cercle 1; $4{,}5_2$ à $4{,}6_8$ Å pour le cercle 2; $2{,}8_9$ à $2{,}9_4$ Å pour le cercle 3 et ses renforcements méridiens. Ces valeurs sont comparables, non pas à celles trouvées pour les kératines α (kératines épidermiques à l'état normal), mais à celles données par les protéines fibreuses du type collagène.

En effet, le cercle 1 semble correspondre, dans les diagrammes de fibre nettement orientés des collagènes, des ichtyocolles et des élastoïdines (³), aux taches équatoriales A_1, c'est-à-dire à des équidistances de 10,9 à 11,2 Å généralement considérées comme représentant l'espacement des chaînes peptidiques dans le sens de leurs liaisons latérales. Le cercle 2, assez épais

(¹) Turchini et Broussy, *Bull. Soc. Zool. de France*, 59, 1934, p. 528; Broussy, 1932, Thèse médicale, Montpellier; Filhol et Garrault, *Arch. d'Anat. Microsc.*, 34, 1938, p. 105; Fauré-Fremiet et Garrault, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1938, p. 24; Fauré-Fremiet et Baudouy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1938, p. 14; Baudouy, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1007.

(²) Fauré-Fremiet, *Arch. d'Anat. Microsc.*, 34, 1938, p. 23.

(³) Champetier et Fauré-Fremiet, *Journ. de Chimie Phys.*, 35, 1938, p. 223.

et estompé sur les bords, correspondrait au halo flou commun à toutes les protéines fibreuses, c'est-à-dire à une équidistance de 4,5 Å environ, qui représenterait l'épaisseur des chaînes peptidiques. Enfin le cercle 3 correspond exactement à l'arc méridien intense des collagènes et des élastoïdines, pour lesquels on a calculé les équidistances de $2,7_9$ à $2,9_9$ Å, représentant, suivant l'axe de fibre, l'espace apparemment occupé par un reste d'acide aminé.

Si l'on étire jusqu'à 170 ou 200 pour 100, sous l'effet de l'eau chaude et d'une tension convenable, des lames d'ovokératine ou des filaments de byssus, les renforcements du cercle externe se précisent sous la forme d'arcs méridiens, et deux taches équatoriales apparaissent sur le cercle 2; mais les écartements indiqués par les interférences ne changent pas.

Les filaments de byssus de *Pinna nobilis*, soigneusement lavés, bien que nettement biréfringents, donnent un diagramme genre Debye-Sherrer sans renforcements méridiens et dont les cercles 1, 2 et 3 sont particulièrement flous; ce diagramme diffère nettement de ceux obtenus par Trogus et Hess (1933); il est moins précis que celui obtenu par Centola (1936), qui note une distance réticulaire de 4,5 Å pour le cercle amorphe, et une autre de 2,9 pour le cercle qu'il numérote 4.

II. D'autres kératines sécrétées se présentent comme un feutrage serré de fibres qu'il est impossible d'orienter; la membrane testacée de l'œuf de Poule et la koïline du gésier donnent des diagrammes de Debye-Sherrer où manque le cercle 3, tandis qu'un faible cercle 2 *bis* peut apparaître (koïline).

Enfin la prokératine, extraite sous forme de granulations isotropes à partir des glandes nidamentaires de *Raja batis*, donne un diagramme analogue avec un cercle 2 *bis*. Dans tous ces cas, nous retrouvons des distances réticulaires de 9,5 à 10 Å et de 4,6 à $4,6_8$ Å, correspondant aux écartements transversaux des chaînes peptidiques, tandis qu'aucune interférence nette ne semble correspondre à une périodicité caractéristique de ces chaînes elles-mêmes.

III. Les roentgénogrammes des kératines sécrétées ne montrent aucune des caractéristiques des kératines α; cependant ces substances présentent une haute élasticité (C. T. Baudouy) et la comparaison de leurs propriétés mécaniques et optiques permet de conclure qu'elles sont formées de chaînes peptidiques du type collagène, disposées assez irrégulièrement, avec une faible tendance vers une orientation définie, que l'on peut accentuer nettement par l'effet d'une tension. Ces substances se com-

portent donc, à l'égard de leur structure intime, comme des gommoïdes, au sens donné à ce terme par K. H. Meyer.

SÉROLOGIE. — *Sur une électrodialyse unipolaire du sérum sanguin.* Note de M. **Marcel Mazille**, présentée par M. Louis Martin.

Nous avons exposé le principe [1] d'une dialyse en champ électrique destinée à extraire d'une façon irréversible la plus grande partie des électrolytes sériques, nous avons montré qu'au cours de cette dialyse du sérum, il se produit à l'anode un précipité visqueux, translucide et teinté de blond. Traité par l'eau physiologique, suivant la méthode de Doladilhe [2], ce précipité laisse diffuser une quantité, variable suivant les expériences, d'une protéine analogue à l'homoglobuline. La fraction non diffusible est identique à la protéine visqueuse. Ce précipité hétérogène, constitué en majeure partie par de la protéine visqueuse, contient donc en plus une quantité variable d'hémoglobuline.

Au cours de cette électrodialyse, certains facteurs physicochimiques conditionnent la stabilisation des protéines sériques. Le pH du dialysat, sensiblement égal à 7 au début de l'expérience, diminue progressivement au voisinage de l'anode; cette acidification provient d'une modification de l'électrode de plomb qui, après avoir fixé une certaine quantité d'ions chlore, se comporte comme une électrode normale et laisse réagir ces anions sur le dialysat pour former de l'acide chlorhydrique.

D'autre part, la combinaison des ions sodium avec le mercure est limitée par la résistance au passage que leur offre le septum dialyseur; la fraction de ces ions, empêchés de se combiner au mercure, donne de la soude qui, en présence de l'acide chlorhydrique de l'anode forme du chlorure de sodium.

Dès lors le précipité protéique se trouve ainsi rapidement en contact avec un milieu chloruré sodique vis-à-vis duquel il se comporte comme l'a indiqué Doladilhe dans sa méthode de séparation de la protéine visqueuse de l'homoglobuline.

De plus, le dialysat séparé du précité, bien que privé de protéine visqueuse, contient encore environ 10 pour 100 de protéines.

---

(1) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 379.
(2) *Ann. Inst. Pasteur*, 59, 1937, p. 624.

Le dispositif suivant, en assurant la fixation des ions par une anode de grande surface fréquemment renouvelée et en empêchant la diffusion de la soude cathodique, donne des résultats beaucoup plus intéressants.

Le sérum dialysé est contenu dans un tube en U évasé à ses deux extrémités. Une spirale de plomb recouverte de collodion constitue l'anode; un bain de mercure, séparé du sérum par une membrane de parchemin, fait office de cathode. Lorsque l'intensité du courant n'est pas trop élevée (moins de 2 milliampères) *un bloc homogène blanc*, sans aspect visqueux, se fixe sur l'anode. Ce précipité, traité par la méthode de Doladilhe, se montre constitué par deux substances analogues à la protéine visqueuse et à l'homoglobuline.

Ainsi, dans un sérum effectivement déminéralisé, la quasi-totalité de l'édifice colloïdal précipite sous la forme d'un bloc homogène, très facilement décomposable en ses deux constituants, différents très nettement par leurs propriétés physiques, le support adsorbant et la substance adsorbée, très semblables, l'un à la protéine visqueuse, l'autre à l'homoglobuline. Ces deux constituants, vraisemblablement libres, dans le sang circulant, s'uniraient au moment de la sortie du sang de l'organisme pour donner naissance au complexe que nous isolons.

A 16h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h30m.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 24 octobre 1938.)

Note de M. *Robert Duschinsky*, Sur le pouvoir rotatoire de la citrulline. Synthèse du produit optiquement actif :

Page 736, ligne 19, *au lieu de* après précipitation préalable comme phosphotungstate, *lire* après défécation préalable avec de l'acide phosphotungstique.